

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-307834

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl. B41M 5/26

(21)Application number : 2001-119353 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001 (72)Inventor : ONO MAKOTO
TERAJIMA NAOHISA

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording material which has highly lustrous properties and prevents a head from being stained and can stably output an image with high quality.

SOLUTION: In the heat-sensitive recording material which successively has a heat-sensitive recording layer and a protective layer comprising a long chain alkyl ether-modified polyvinyl alcohol and at least two kinds of inorganic ultra-fine particles with different particle diameters on a substrate, the heat-sensitive recording material is characterized by two kinds of the inorganic ultra-fine particles being barium sulfate with a mean particle diameter of 0.05-0.20 μ m and a colloidal silica with a mean particle diameter of 10-50 nm and the colloidal silica being 8-24 mass% to the barium sulfate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-307834

(P2002-307834A)

(43)公開日 平成14年10月23日(2002.10.23)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 E 2 H 0 2 6

1 0 1 D

E

1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願2001-119353(P2001-119353)

(22)出願日 平成13年4月18日(2001.4.18)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 大野 誠

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 寺嶋 尚久

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感熱記録材料

(57)【要約】

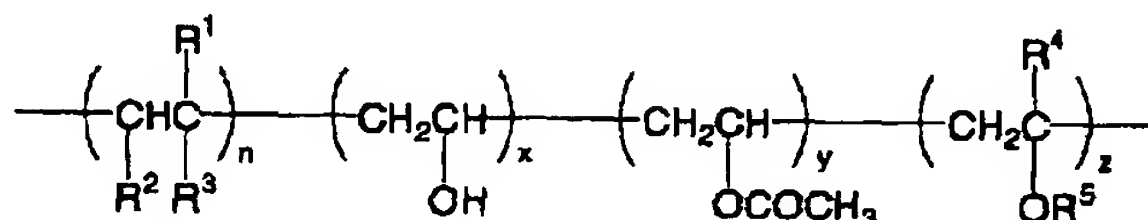
【課題】 高い光沢性を有すると共に、ヘッド汚れを防止して高画質の画像を安定して出力できる感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、感熱記録層と、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、及び粒径の異なる2種以上の無機超微粒子を含有する保護層とを順次有する感熱記録材料であって、前記無機超微粒子の2種が、平均粒径0.05~0.20 μ mの硫酸バリウム、及び平均粒径10~50nmのコロイダルシリカであり、かつ前記コロイダルシリカが、硫酸バリウムに対して8~24質量%含有されていることを特徴とする感熱記録材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、感熱記録層と、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、及び粒径の異なる 2 種以上の無機超微粒子を含有する保護層とを順次有する感熱記録材料であって、前記無機超微粒子の 2 種が、平均粒径 0.05～0.20 μm の硫酸バリウム、及び平均粒径 10～50 nm のコロイダルシリカであり、かつ前記コロイダルシリカが、硫酸バリウムに対して 8～24 質量%含有されていることを特徴とする感熱記録材料。

一般式 (Z)



一般式 (Z) 中、R¹は水素原子、メチル基、または—CH₂CO₂Mを表し、R²は水素原子、または—CO₂Mを表し、R³は水素原子、—CO₂M、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、R⁵は炭素原子数 8～20 のアルキル基を表す。Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、またはLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サーマルヘッドを用いて画像の記録を行う感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録システムは、ファクシミリ、プリンター、ラベル等の多分野においてニーズが拡大しており、それに伴い、より高性能な感熱記録材料が求められている。このサーマルヘッドにより画像様に加熱して画像の記録を行う感熱記録材料では、サーマルヘッドの保護膜の材質や形状等に合ったヘッドマッチング性を有することのみならず、ヘッド汚れやヘッド摩耗を発生させずに高品質の画像を安定して出力することができることが重要である。

【0003】 このような感熱記録材料のサーマルヘッド適性を決定づけるのは、主として最上層にある保護層であり、以前から保護層について様々な検討が実施されてきた。例えば、スティッキングによるヘッドへのはりつき等を防止し、印画適性を付与するためには、顔料の添加が必須であり、更にヘッドの汚れを軽減するには、顔料の比率を増加したり、顔料の粒径を大きくすること等が必要である。しかし、顔料の比率の増加や粒径の拡大は、結果として保護層の表面の平滑性の低下による光沢度の低下等を招き、品質の低下が生じる。また、酸素透

【請求項 2】 印画後の印画面の水に対する接触角が 85° 以上である請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、炭素数 8～20 のアルキル基を有するアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールである請求項 1 又は 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが、下記の一般式 (Z) からなるポリマーである請求項 1～3 のいずれかに記載の感熱記録材料。

【化 1】

過性の増加により、ジアゾ化合物を発色剤として使用した場合には曝光地肌着色の増大をも招く。

【0004】 一方、フルカラーの感熱記録材料では、通常の感熱記録材料とは異なり、高速、高エネルギーで、かつ同一面を 3 回続けて印画するために、ヘッドの表面温度が上昇し、これにより印画の度に感熱記録材料表面の潤滑剤が減少していくこと等から非常にヘッド汚れが発生しやすくなっている。しかし、品質上、高い表面光沢や低い曝光地肌着色を実現するために、上記のような一般的な知見（顔料の比率を増加したり、顔料の粒径を大きくすること）の導入が難しいこともあり、ヘッド汚れ等を防止して、高画質の画像を安定して出力することができる感熱記録材料を製造することは非常に大きな課題であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、高い光沢性を有すると共に、ヘッド汚れを防止して高画質の画像を安定して出力できる感熱記録材料を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【0006】

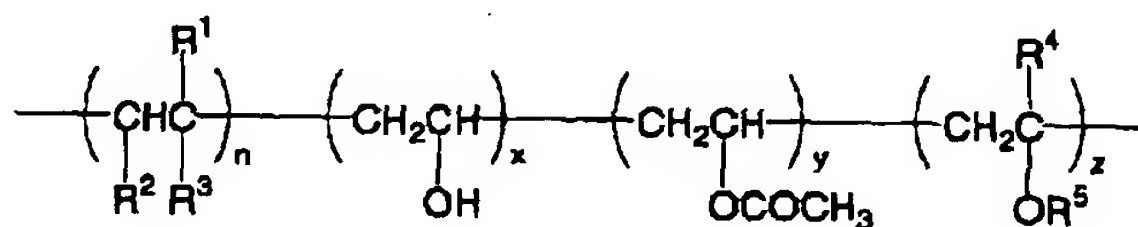
【課題を解決するための手段】 <1> 支持体上に、感熱記録層と、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、及び粒径の異なる 2 種以上の無機超微粒子を含有する保護層とを順次有する感熱記録材料であって、前記無機超微粒子の 2 種が、平均粒径 0.05～0.20 μm の硫酸バリウム、及び平均粒径 10～50 nm のコロイダルシリカであり、かつ前記コロイダルシリカが、硫酸バリウムに対して 8～24 質量%含有されていることを特徴とする感熱記録材料である。

【0007】 <2> 印画後の印画面の水に対する接触角が 85° 以上である <1> に記載の感熱記録材料である。

<3> 長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコー

ルが、炭素数8～20のアルキル基を有するアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールである<1>又は<2>に記載の感熱記録材料。

<4> 長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール一般式(Z)



10

【0009】一般式(Z)中、R¹は水素原子、メチル基、または-CH₂CO₂Mを表し、R²は水素原子、または-CO₂Mを表し、R³は水素原子、-CO₂M、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、R⁵は炭素原子数8～20のアルキル基を表す。Mは水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、Na、K、またはLiを表す。n、x、y、zはそれぞれ重合度を表す。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料は、支持体上に、感熱記録層と、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、及び粒径が異なる2種以上の無機超微粒子を含有する保護層とを順次有し、前記粒径が異なる2種以上の無機超微粒子中の2種が、平均粒径0.05～0.20μmの硫酸バリウム、及び平均粒径10～50nmのコロイダルシリカであり、その含有割合は、コロイダルシリカが硫酸バリウムに対して8～24質量%

20

【0011】保護層のバインダーとして長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いることにより、無機超微粒子の分散性を向上させて感熱記録材料表面の平滑性を保ち、無機超微粒子の添加による光沢性の低下を抑制することができる。また、粒径の微小なコロイダルシリカを用いることにより、表面の平滑性を変化させずに高い硬度を保持することができる。更に、コロイダルシリカのみでは、親水性が高いために潤滑剤が拡散して感熱記録材料表面に潤滑剤が保持できなくなる場合があるが、硫酸バリウムを併用することにより必要量の潤滑剤を感熱記録材料表面に安定して存在させることができる。このように、本発明の感熱記録材料は、その表面の平滑性を維持して高光沢であると共に、その表面が高い硬度を保持し、かつその表面に潤滑剤が安定して存在することにより、ヘッドの汚れを防止して、高画質の画像を安定して出力することができる。

【0012】なお、本発明の感熱記録材料においては、前記支持体と前記保護層の間には、目的に応じて適宜選択したその他の層、例えば、前記支持体と前記感熱記録

50

層が、下記の一般式(Z)からなるポリマーである請求項1～3のいずれかに記載の感熱記録材料である。

【0008】

【化2】

層との間に設ける下塗り層、前記感熱記録層同士の間設ける中間層、前記感熱記録層と前記保護層との間に設ける光透過率調整層などを有していてもよい。

【0013】以下、本発明の感熱記録材料について詳しく説明する。

(保護層)保護層は、感熱記録層のスティッキングや感熱記録層を溶剤等から保護するために設けられる層であり、該保護層は、上述のように、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、及び粒径の異なる2種以上の無機超微粒子を含有している。該無機超微粒子中の2種は、硫酸バリウムとコロイダルシリカであり、硫酸バリウムの平均粒径は、0.05～0.20μm、好ましくは0.10～0.15μmであり、コロイダルシリカの平均粒径は、10～50nm、好ましくは10～30nm、より好ましくは15～25nmである。また、コロイダルシリカは、硫酸バリウムに対して8～24質量%、好ましくは8～16質量%、更に好ましくは8～10質量%含有されている。

【0014】硫酸バリウム及びコロイダルシリカの粒径が上記範囲になく、かつ硫酸バリウム及びコロイダルシリカの含有割合が上記範囲にない場合には、高光沢を維持できない場合が生じたり、また、ヘッド汚れが顕著となって、多数の画像を支障なく形成することが困難となる。また、本発明の感熱記録材料は、印画後の印画面の水に対する接触角が、85°以上であることが好ましく、87°以上であることがより好ましい。該接触角が、85°未満であると、感熱記録材料(保護層)表面に潤滑剤を安定して存在させることができない場合がある。

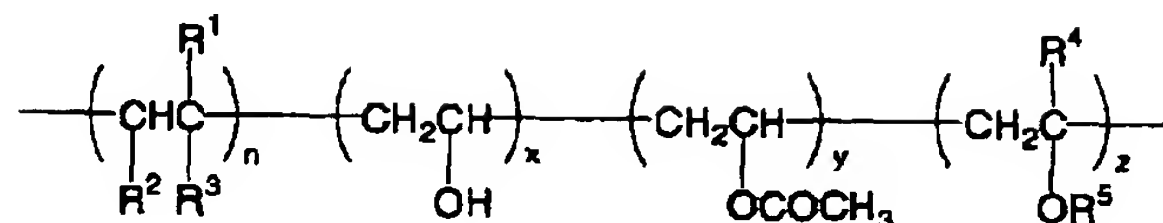
【0015】この接触角とは、JIS-K3211で定義されており、測定方法としては、例えば、協和界面科学(株)製の接触角計(FACE 接触角計 C A - D)等により測定することができる。なお、保護層には、前記無機超微粒子(顔料)の他に、必要に応じて他の顔料、ワックス類、架橋剤、触媒、離型剤、界面活性剤、及び撥水剤等を含有させることも好ましい。

【0016】本発明で使用する長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、炭素原子数8～20のアルキル基を有するアルキルエーテル変性ポリビニルアルコールであることが好ましく、さらに下記一般式(Z)か

らなるポリマーであることがより好ましい。

【0017】

一般式(2)



【0018】前記一般式(2)中、 R^1 は水素原子、メチル基、または $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^2 は水素原子、または $-\text{CO}_2\text{M}$ を表し、 R^3 は水素原子、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、アミノ基、アミド基、置換アミド基、ヒドロキシ基、グリシジル基、スルホン酸基、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基、またはこれらの官能基を有する基を表し、 R^4 は水素原子またはメチル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^4 が水素原子であり R^3 が $-\text{CO}_2\text{M}$ の組合せ、または、 R^2 、 R^4 が水素原子であり R^1 が $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ であり R^3 が $-\text{CO}_2\text{M}$ の組合せが好ましい。

【0019】 M は水素原子、アルキル基、アリール基、アラールキル基、 Na 、 K 、または Li を表す。 R^5 は長鎖アルキル基、即ち、炭素原子数8～20のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖でも分岐でもよく、また、アリール基等の置換基を有していてもよい。この中でも、炭素数8～16のアルキル基が潤滑性の点でより好ましく、炭素原子数12のドデシル基が特に好ましい。

【0020】 n 、 x 、 y 、 z はそれぞれ重合度を表す。 n は0～20が好ましく、0～10がより好ましい。 n の値が大きい場合には、酸性基が増加しゼラチンとの相溶性が良化する。 T_g (ガラス転移点)以下でのガスバリア性等、ポリビニルアルコールの特性を引き出すことができる点で、 x は60～99が好ましく、75～95がより好ましい。 y は0～20が好ましい。 z は、感熱記録ヘッドとの耐摩擦性、潤滑性の点で大きい方が好ましいが、溶解性、水溶液の粘度の点で限度があり、 n 、 x 、 y 、 z の総和に対し、0.5～10%の値が好ましく、より好ましくは1～5%である。

【0021】これらの長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの T_g としては、50℃以上、好ましくは60℃以上である。 T_g (ガラス転移点)が50℃未満の場合、耐傷性が低下し、好ましくない。

【0022】本発明の感熱記録材料における保護層には、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールが50質量%以上、好ましくは80質量%以上含有される。長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの含有量が50質量%未満では、上記した長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールによる特性が十分に発揮されないことがある。

【0023】本発明の長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールを用いた保護層の表面には長鎖アルキル

【化3】

基が配向され易い。このような表面は対感熱ヘッドの動摩擦を低下させ、印画故障が無くなり、印画面の平滑性(光沢性)の向上、発色濃度の向上が可能となる。また、表面の静摩擦及び動摩擦の低下はプリンターでのメディアの走行性を良好なものとする。さらに、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール系の特徴である耐光性、被膜強度に優れるという特性を発揮するとともに、表面に疎水性基が配向していることから耐水性も向上する。

【0024】保護層においては、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコールの他に必要に応じ他の水性バインダー成分を併用してもよく、他の水性バインダー成分としては、シリコーン変性ポリマー、ゼラチン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん類、寒天、 κ -カラギナン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

【0025】これらの水性バインダーの中でも、シリコーン変性水性ポリマー及びエチレン変性ポリビニルアルコールが好ましい。前記シリコーン変性水性ポリマーの具体例としては特願平9-7060号に記載のものが挙げられる。中でも、幹ポリマーにポリビニルアルコールを用いたシリコーンブロック変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。また、エチレン変性ポリビニルアルコールについては後述する。

【0026】これらの中でも、地肌部及び印画面において表面平滑性が高く、光沢性に優れる点で、セット乾燥可能な水溶性ポリマーが好適である。セット乾燥可能な水溶性ポリマーとは、加熱時(例えば、40℃前後)では所定の粘度を呈して塗布が可能となり、その後冷却(例えば、5℃～15℃)すると粘度が上昇し流動状態が停止してゲル化する水溶性ポリマーを意味する。セット乾燥可能な水溶性ポリマーとして好適なポリマーとしては、ゼラチン等の蛋白質、カラギナン、寒天等の多糖類、ポリビニルアルコール系化合物等が挙げられ、ポリビニルアルコール系化合物の場合、ポリビニルアルコール系化合物とゲル化剤としてのほう酸またはその塩と併用することによってセット乾燥可能な水溶性ポリマーとして使用することができる。

【0027】他の水性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョン等も使用することもできる。これらの重合体のラテックス及びエマルジョンを構成する単量体としては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、ビニルエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸ジエステル、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエーテル類、スチレン類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0028】これらの単量体について更に具体例を示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシアクリレート、2-エトキシアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0029】メタクリル酸エステルとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。ビニルエステルとしては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等が挙げられる。

【0030】マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル等が挙げられる。フマル酸ジエステルとしては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル等が挙げられる。イタコン酸ジエステルとしては、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

【0031】アクリルアミド類としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*tert*-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、2-メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド等が挙げられる。

【0032】メタクリルアミド類としては、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、*n*-ブチルメタクリルアミド、*tert*-ブチルメタクリルアミド、2-メトキシメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0033】ビニルエーテル類としては、メチルビニル

エーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノビニルエーテル等が挙げられる。スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、2-メチルスチレン等が挙げられる。

【0034】これらの単量体により構成される重合体は、単独重合体でも共重合体でもよい。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸の二元又は三元共重合体；スチレン類とブタジエンの共重合体が好ましく用いられる。

【0035】水性バインダーを構成する高分子の T_g （ガラス転移点）は、150℃以下、好ましくは0℃～130℃、特に好ましくは40℃～100℃である。

【0036】また、シリコーン変性ポリマーおよび／または水性バインダーと架橋反応する架橋剤を併用することが望ましく、また、シリコーン変性ポリマーおよび／または水性バインダーは、官能基としてカルボキシ基、アミノ基、アンモニウム塩基、ヒドロキシ基、スルフィン酸（又はその塩）基、スルホン酸（又はその塩）基、あるいはグリシジル基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有することが望ましい。

【0037】上記した架橋剤としては、例えば、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等）、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤、メチル化メラミン、ブロックドイソシアネート、メチロール化合物、カルボジイミド樹脂等を使用することができる。

【0038】これらの架橋剤の中でも、ビニルスルホン系化合物、アルデヒド系化合物、エポキシ系化合物、オキサジン系化合物、トリアジン系化合物、特開昭62-234157号公報に記載の高分子硬膜剤が好適である。

【0039】また、変性ポリビニルアルコールの中では、特にシラノール変性ポリビニルアルコールが好ましく、これはそれ自体で耐水性等を向上させることができるが、耐水性をさらに向上させるためにシラノール変性ポリビニルアルコールと共に架橋剤及びその反応を促進する触媒の使用が有効である。

【0040】具体的な架橋剤としては、下記のものが挙げられる。エポキシ化合物としては、2官能以上のものが使用でき、例えば、ジプロモフェニルグリシジルエーテル、ジプロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック樹脂のエマルジョン、変性ビスフェノールA型エポキシエマルジョン、

10

20

30

40

50

アジピン酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエステル、*o*-フタル酸ジグリシジルエーテル、ビスフェノールSグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、グリシジルフタルイミド、プロピレンポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(E0)5グリシジルエーテル、*p*-ターシャリブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルアルコール(E0)15グリシジルエーテル、炭素数12~13のアルコール混合物のグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレンポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジールトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられ、これらのエポキシ化合物の中でも特にグリシジルエーテル類が好適である。

【0041】本発明に有効なエポキシ化合物のエポキシ当量は70~1000WPEが望ましい。エポキシ当量が1000WPEを超えると、耐水性を付与するのが困難となり、好ましくない。

【0042】ブロックドイソシアネートとは、イソシアネートの末端イソシアネート基をブロック剤でマスクした化合物をいう。ブロックドイソシアネートとしては、例えば、(a)イソシアネート化合物の末端にカルバモイル・スルホネート基($-\text{NHCO}_2\text{SO}_3^-$)からなる親水性基のブロック体が形成され、活性イソシアネート基をブロックしたもの、(b)イソプロピリデンマロネートを用いて活性イソシアネート基をブロックしたもの(このブロックドイソシアネートは、HDIイソシアヌレートとイソプロピリデンマロネートとトリエチルアミンとの反応で得られる。)、(c)フェノール類で活性イソシアネート基をブロックしたもの、等が挙げられる。

【0043】このようなブロックドイソシアネートは、シラノール変性ポリビニルアルコールと混合、加熱することによりシラノール変性ポリビニルアルコールを架橋改質して、シラノール変性ポリビニルアルコールの耐水化が図られる。さらにビニルスルホン化合物には、特開昭53-57257号、特開昭53-41221号、特公昭49-13563号、特公昭47-24259号等に掲載されているもの等が使用可能である。

【0044】アルデヒド系化合物としては、ホルムアル

デヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプン(ジアルデヒドスターチ)等の多価アルデヒド等が挙げられ、メチロール化合物としては、メチロールメラミン、ジメチロール尿素等が挙げられる。シラノール変性ポリビニルアルコールの場合、架橋剤にはアルデヒド系化合物が特に好適である。

【0045】上記した水溶性ポリマー、重合体ラテックス又は重合体エマルジョンに対する架橋剤の使用量としては、水溶性ポリマー、重合体ラテックス又は重合体エマルジョン100質量部に対して架橋剤を1~50質量部配合することが望ましい。架橋剤の配合量が1質量部未満であると、架橋改質の程度が低く、耐水性及び耐薬品性等が不十分となり、一方、50質量部を超えると液安定性が低下し、好ましくない。

【0046】本発明で使用する無機超微粒子は、コロイダルシリカ及び硫酸バリウムの他に、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、及びアルミナが好ましく、アルミナが特に好ましい。

【0047】本発明に好適に使用しうる無機超微粒子としては、具体的に、例えば、硫酸バリウム(商品名:BARIFINE BF-21、BF-20、堺化学工業製)、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスO、日産化学(株)製)、酸化ジルコニウム(商品名:NZR-A、日産化学製)、酸化亜鉛(商品名:FINEX-75、堺化学工業製)、酸化チタン(TTO-55、石原産業製)、シリカ(日本アエロジル製)が挙げられる。

【0048】前記硫酸バリウム及びコロイダルシリカは、全無機超微粒子中、60質量%以上含まれていることが好ましく、75質量%以上含まれていることがより好ましく、85質量%以上含まれていることが更に好ましい。該硫酸バリウム及びコロイダルシリカが60質量%以上含まれていることにより、本発明の効果を有効に発揮することができる。

【0049】ここで、無機超微粒子とは、平均一次粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子をいい、このような無機微粒子であれば特に制限はないが、分散液での最大粒子径(分散液中での粒径分布の大きい方でのしきい値)が $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.35\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また、分散液での粒子径が $0.35\mu\text{m}$ 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下、好ましくは1%以下であり、 $0.25\mu\text{m}$ 以上の(凝集)粒子の頻度が5%以下であることが特に好ましい。なお、粒子径は公知の方法、例えばCOULTER N4型サブミクロン粒径分析装置(日科機)などにより測定することができる。(日本アエロジル製)が挙げられる。

【0050】この無機超微粒子を添加する方法として

は、微粒子同士の凝集を防止し、樹脂粒子表面への均一な吸着を達成するために、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールのような水性分散樹脂とともに樹脂溶液として添加する方法、コロイド分散物を各種ミル等で調製したのち添加する方法などを採用することが、効果及び製造上の観点から好ましい。また、バインダーと無機超微粒子との配合割合（バインダー／無機超微粒子）は、質量比で、0.8／0.5～0.8／0.15が好ましく、0.8／0.45～0.8／0.3がより好ましい。

【0051】なお、前記保護層には、雲母等を含む無機質の層状化合物、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、カオリン、合成珪酸塩、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末等の顔料を添加してもよい。

【0052】保護層は、バインダー及び無機超微粒子等からなる保護層用塗布液を、後述する感熱記録層等の上にバーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の装置を用いて塗布、乾燥して得る。但し、保護層は感熱記録層等と同時に重畳法により塗布しても構わないし、また感熱記録層等の塗布後、一旦感熱記録層等を乾燥させ、その上に塗布しても構わない。保護層の乾燥塗布量は、0.1～3 g/m²が好ましく、0.3～2.0 g/m²がより好ましい。塗設量が大きいと著しく熱感度が低下してしまうし、あまりに低い塗設量では保護層としての機能（耐摩擦性、潤滑性、耐傷性等）を発揮できない。また、保護層塗布後、必要に応じてキャレンダー処理を施しても良い。

【0053】（感熱記録層）前記感熱記録層は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよく、目的に応じて適宜選択した層構成とすることができる。前記感熱記録層は、発色成分を含み、該発色成分の発色反応により所望の色画像を形成し得るように設計される。前記発色成分としては、特に制限はなく、従来から公知のものが好適に使用することができる。前記発色反応としては、特に制限はなく、例えば、ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの発色反応、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との発色反応、などが好適に挙げられる。

【0054】前記感熱記録層が、前記ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する場合、該感熱記録層には、該ジアゾニウム塩化合物と該カプラーとの発色反応を促進する塩基性物質等が好適に添加される。

【0055】前記ジアゾニウム塩化合物は、下記一般式（B）で表される化合物であり、これらはA_r部分の置換基の位置や種類によってその最大吸収波長を制御することができるものである。

10 一般式（B）： $A_r-N^{2+}X^-$

前記一般式（B）において、A_rは、アリール基を表す。X⁻は、酸アニオンを表す。

【0056】前記ジアゾニウム塩化合物の具体例としては、4-（N-（2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-（N-（2-エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、3-クロロ-4-ジオクチルアミノ-2-オクチルオキシオベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-オクトキシ-4-モルホリノベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-（N-（2-エチルヘキサノイル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-（N-（2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチリル）ピペラジノ）ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウム、3-（2-オクチルオキシエトキシ）-4-モルホリノベンゼンジアゾニウムなどの酸アニオン塩及び下記ジアゾニウム塩化合物（D-1～5）が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ヘキサフルオロフオスフェート塩、テトラフルオロボレート塩、1,5-ナフタレンスルホネート塩が特に好ましい。

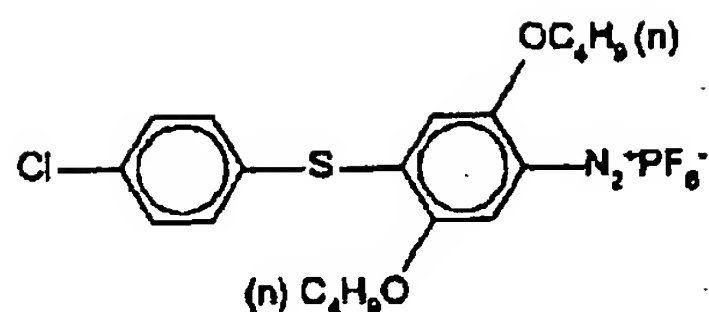
【0057】

【化4】

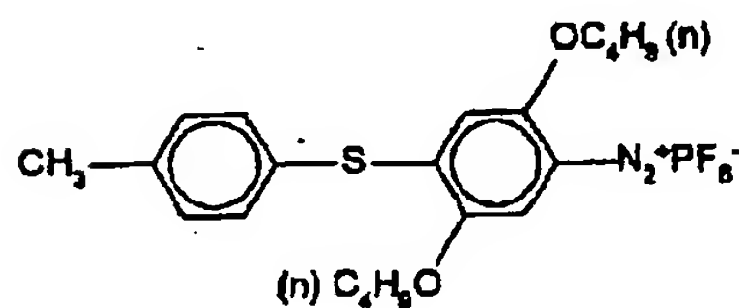
13

14

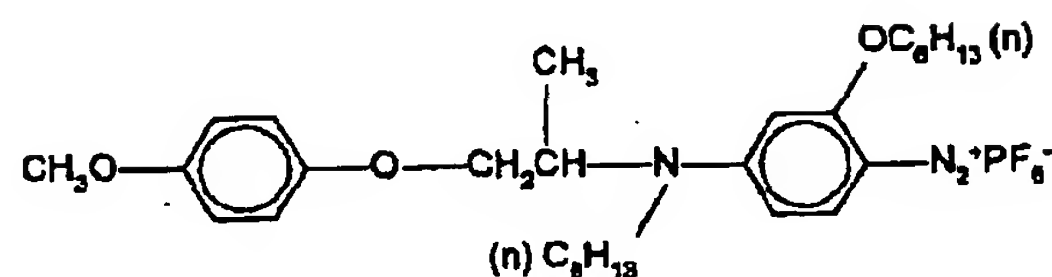
D-1



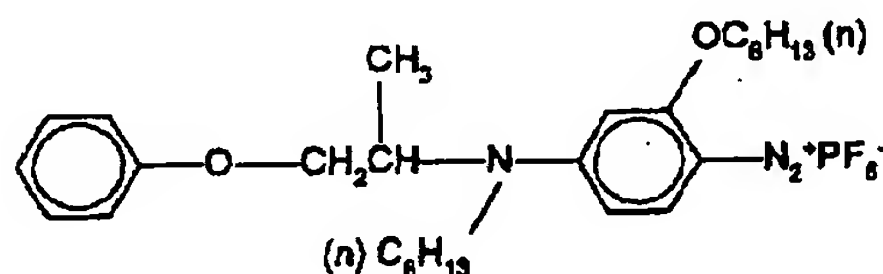
D-2



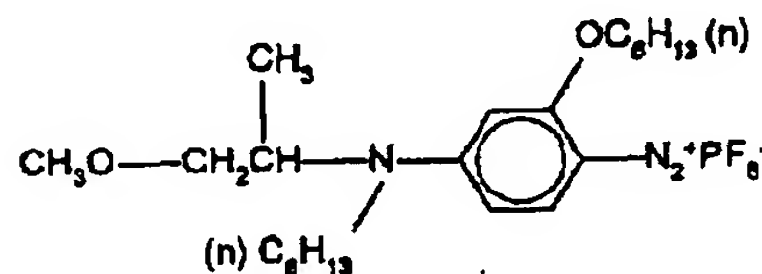
D-3



D-4



D-5



30

【0058】これらのジアゾニウム塩化合物の中でも、300～400nmの波長の光により光分解する、4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジオクチルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4-ジヘキシルアミノ-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ-2-エトキシベンゾジアゾニウム、2,5-ジブトキシ-4-(N-(2-エチルヘキサノイル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジエトキシ-4-(N-(2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、上記具体例D-3～5に示すジアゾニウム塩化合物が特に好ましい。なお、ここでいうジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長は、それぞれのジアゾニウム化合物を0.1～1.0g/m²の塗布量で塗膜にしたものを分光光度計(Shimadzu MPS-2000)により測定したものである。

【0059】前記ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して

40

呈色するカプラーとしては、例えば、レゾルシン、フルグルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシ-6-スルファニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸エタノールアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸-N-ドデシルオキシプルピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシルアミド、アセトアニリド、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、2-クロロ-5-オクチルアセトアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2'-オクチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、1-(2',4',6'-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラロン、1-フェニル-3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロン、下記(C-1～6)に示す化合物、

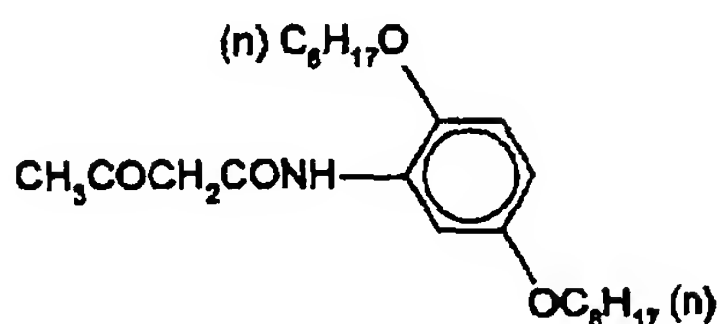
50

などが挙げられる。これらのカプラーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

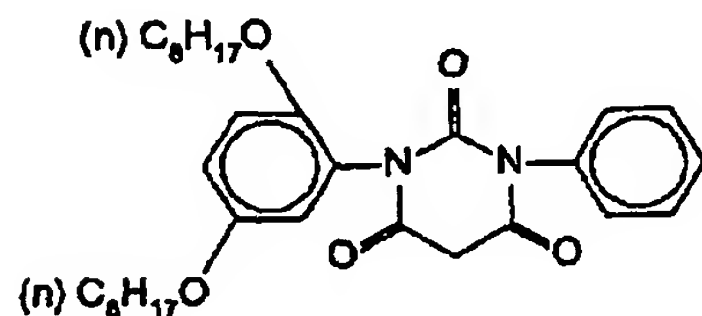
【0060】

【化5】

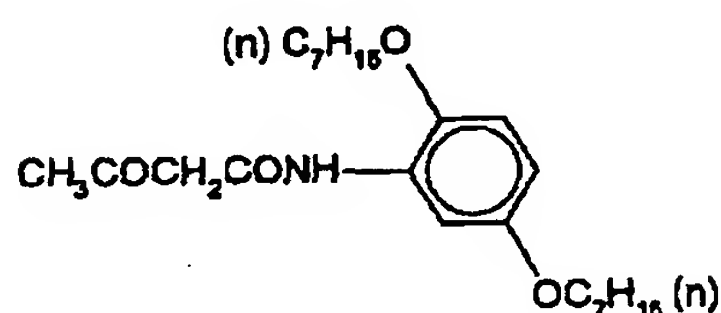
C-1



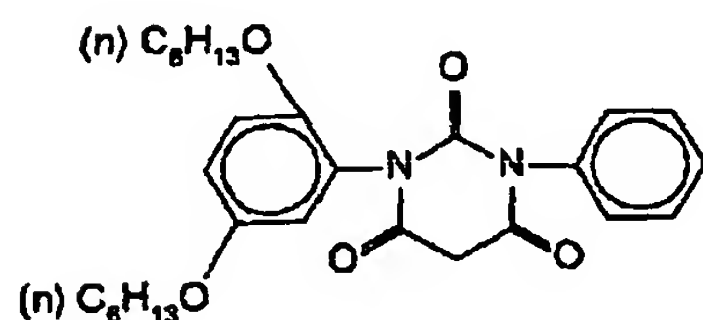
C-2



C-3



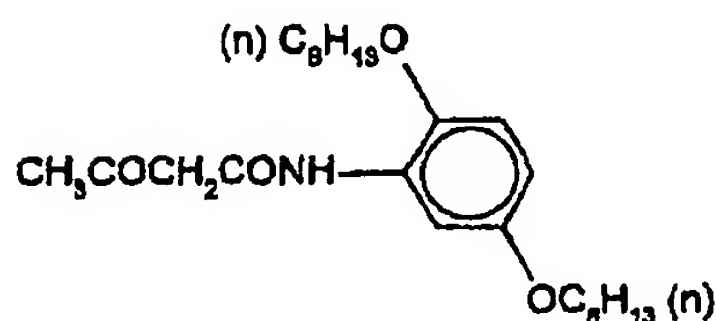
C-4



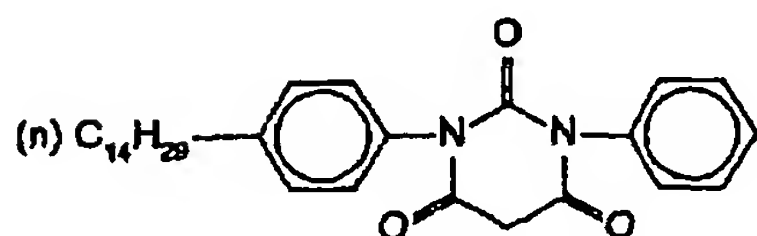
【0061】

【化6】

C-5



C-6



【0062】前記塩基性物質としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、無機又は有機の塩基性化合物の外、加熱時に分解等を生じアルカリ物質を放出するような化合物も含ま

れ、代表的なものとしては、有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素及びチオ尿素さらにそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルホリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォルムアジン類、ピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。

【0063】これらの具体例としては、トリシクロヘキシルアミン、トリベンジルアミン、オクタデシルベンジルアミン、ステアリルアミン、アリル尿素、チオ尿素、メチルチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、2-ベンジルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾリン、2,4,5-トリフルル-2-イミダゾリン、1,2-ジフェニル-4,4-ジメチル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、1,2-ジシクロヘキシルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン、グアニジントリクロロ酢酸塩、N,N'-ジベンジルピペラジン、4,4'-ジチオモルホリン、モルホリニウムトリクロロ酢酸塩、2-アミノベンゾチアゾール、2-ベンゾイルヒドラジノベンゾチアゾールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0064】前記電子供与性無色染料としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、本発明においては電子供与性無色染料前駆体を用いることができる。

【0065】前記電子供与性無色染料前駆体としては、例えば、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、発色濃度が高く有用な点で、トリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が好ましい。これらの例としては、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノ)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,3-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリノ)ラクタム、ローダミン-B-(p-クロロアニリノ)ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジ

エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソアミルエチルアミノフルオラン、2-(*o*-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、*p*-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン、などが挙げられる。

【0066】前記電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル、などが挙げられる。これらの中でも、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が特に好ましく、具体的には、2,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4,4'-(*p*-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジクロロフェニル)プロパン、1,1-(*p*-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-(*p*-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-(*p*-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、3,5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸及びその多価金属塩、3,5-ジ(*tert*-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3- α , α -ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、*p*-ヒドロキシ安息香酸ブチル、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、*p*-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、*p*-フェニルフェノール、*p*-クミルフェノールなどが特に好ましい。

【0067】本発明においては、前記感熱記録層は、増感剤を含有することが好ましく、該増感剤としては、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、具体的には、*p*-ベンジロキシ安息香酸ベンジル、 α -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフチルベンジルエーテル、 β -ナフトエ酸フェニルエステル、 α -ヒドロキシ- β -ナフトエ酸フェニルエステル、 β -ナフトール-(*p*-クロロベンジル)エーテル、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-*p*-メチルフェニルエー

テル、1,4-ブタンジオール-*m*-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(*p*-トリロキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(*p*-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(*p*-クロロフェノキシ)エタン、*p*-ベンジルビフェニル、などが挙げられる。

【0068】また、感熱記録層は、下記一般式(A)で表される化合物を0.05g/m²以上含有することが好ましい。感熱記録層が複数の層からなる場合、一般式(A)で表される化合物が含有される層としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、固体分散物で構成される層であるのが好ましい。

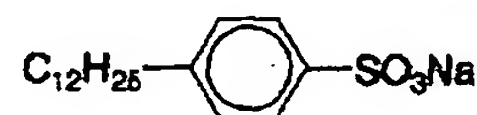
【0069】一般式(A): $R-SO_3M$

前記一般式(A)において、Rは、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、ポリオキシエチレンアリール基、又は、ポリオキシエチレンアルキル基を表し、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、炭素数1~30のアリール基が好ましく、炭素数1~20のアルコキシル基が好ましく、炭素数1~30のアリーロキシ基が好ましく、炭素数1~30のポリオキシエチレンアリール基が好ましく、炭素数1~20のポリオキシエチレンアルキル基が好ましい。Mは、アルカリ金属を表し、ナトリウム、カリウムなどが好ましい。

【0070】前記一般式(A)で表される化合物の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、地肌部の曝光着色を改良できる点で、下記式で表されるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

【0071】

【化7】



【0072】前記一般式(A)で表される化合物の前記感熱記録層における含有量としては、0.05g/m²以上であり、0.05~0.50g/m²が好ましく、0.05~0.20g/m²が好ましい。前記含有量が、0.05g/m²未満であると、感熱記録材料の耐光性が十分でなく、地肌曝光着色が生ずる点で好ましくなく、一方、0.05g/m²であると、そのようなこ

とがなく、感熱記録材料の耐候性が著しく改善され、地肌曝光着色が効果的に抑制される点で好ましい。

【0073】前記感熱記録層における、前記ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色する前記カプラー、前記塩基性物質、前記電子供与性無色染料、前記電子受容性化合物、前記増感剤、等の含有の態様については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、これらを、(1)固体分散による含有させる方法、(2)乳化分散により含有させる方法、(3)ポリマー分散により含有させる方法、

(4)ラテックス分散により含有させる方法、(5)マイクロカプセル化して含有させる方法、などが挙げられる。
【0074】これらの中でも、保存性の観点から、マイクロカプセル化して含有させる方法が好ましく、前記ジアゾニウム塩化合物と前記カプラーとの発色反応を利用する場合には、前記ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化して前記感熱記録層中に含有させるのが好ましく、前記電子供与性無色染料と前記電子受容性化合物との発色反応を利用する場合には、前記電子供与性無色染料をマイクロカプセル化して前記感熱記録層中に含有させるのが好ましい。

【0075】前記感熱記録層を多層構造とする場合、各感熱記録層の色相を変えることにより、多色の感熱記録材料を得ることができる。この場合の層構成としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、本発明においては、感光波長の異なる2種のジアゾニウム塩化合物と、それぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組み合わせた感熱記録層2層と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層と、を積層した多色の感熱記録層とするのが好ましい。即ち、前記支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む感熱記録層A、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層B-1、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層B-2、をこの順に積層した多色の感熱記録材料が好ましい。

【0076】この多色の感熱記録材料の記録方法としては、まず感熱記録層B-2を加熱し、該感熱記録層B-2に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。次に、 $400 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射して感熱記録層B-2中に含まれている未反応のジアゾニウム塩化合物を分解させた後、感熱記録層B-1が発色するに十分な熱を加え、該感熱記録層B-1に含まれているジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき、感熱記録層B-2も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失わ

れているので発色はしない。さらに $360 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射して感熱記録層B-1に含まれているジアゾニウム塩化合物を分解し、最後に感熱記録層Aが発色する十分な熱を加えて発色させる。このとき感熱記録層B-2及び感熱記録層B-1も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾニウム塩化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0077】また、本発明においては、感光波長の異なる3種のジアゾニウム塩化合物と、それぞれのジアゾニウム塩化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組み合わせた感熱記録層3層を積層した多色の感熱記録層とするのも好ましい。即ち、前記支持体上に、最大吸収波長が 350 nm 以下、好ましくは、 340 nm 以下であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層A-1、最大吸収波長が $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層A-2、最大吸収波長が $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する感熱記録層A-3を、この順に積層した多色の感熱記録材料が好ましい。以上の多色の感熱記録層の場合において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0078】(支持体)前記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルムの外、紙、合成紙、プラスチック樹脂層を有する紙、などが挙げられ、前記プラスチックフィルムの層を有する支持体が好ましい。これらは、透明であってもよいし、不透明であってもよく、また、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0079】前記プラスチックの層を有する支持体としては、原紙の両面に又は少なくとも記録層が形成される面に、熱可塑性樹脂による層が形成されたものが好適に挙げられ、例えば、(1)原紙に熱可塑性樹脂が溶融押出塗工されたもの、(2)原紙上に溶融押出塗工された熱可塑性樹脂の上にガスバリアー層を塗布したもの、(3)原紙の酸素透過性の低いプラスチックフィルムを接着させたもの、(4)原紙にプラスチックフィルムを接着させた面上に溶融押出により熱可塑性樹脂を設けたもの、(5)原紙に熱可塑性樹脂を溶融押出塗工された

後、プラスチックフィルムを接着させたもの、等が挙げられる。

【0080】前記原紙に溶融押出塗工される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれらの各種の重合体の混合物などのオレフィン系重合体、エチレンとビニルアルコールとのランダム共重合体、などが好適に挙げられる。前記ポリエチレンとしては、例えば、LDPE（低密度ポリエチレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）等が

【0081】前記原紙に前記プラスチックフィルムを接着する方法としては、特に制限はなく、加工技術研究会編「新ラミネート加工便覧」に記載されているような公知のラミネーション法の中から適宜選択して採用することができ、所謂ドライラミネーション、無溶媒型ドライラミネーション、電子線若しくは紫外線硬化型樹脂を用いたドライラミネーション、又は、ホットドライラミネーションが好適に挙げられる。本発明においては、前記支持体の中でも、天然パルプを主成分とする原紙の両面にオレフィン系重合体をコーティングしたものが特に好ましい。

【0082】（下塗り層）本発明においては、前記支持体と前記感熱記録層との間に、下塗り層を有するのが好ましい。前記下塗り層としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができるが、PAGI法の粘度が10～30mP、PAGI法のゼリー強度が15～70gであるゼラチン（以下単に「ゼラチン」と称する）と、層状の無機化合物とを含有するのが特に好ましい。なお、本発明においては、この

【0083】前記PAGI法の粘度と、前記PAGI法のゼリー強度とは、写真用ゼラチン試験法合同審査会発行のパギイ法：写真用ゼラチン試験法、第7版（1992年版）による試験に基づいて測定したものである。前記ゼラチンは、通常の方法で製造された公知のゼラチン（以下「通常のゼラチン」と称する）を低分子化することによって得られる。ただし、ここで言う「通常のゼラ

チン」とは、例えば「にかわとゼラチン（我孫子義弘編集、日本にかわ、ゼラチン工業組合刊（1987））に記載されているような牛骨、牛皮、豚皮などの原料を石灰、酸などで処理して製造されるもので、前記ゼラチンと比べるとはるかに大きな粘度とゼリー強度とを有している。

【0084】前記通常のゼラチンは、原料、処理方法（例えば、石灰処理、酸処理）や抽出条件（温度、抽出回数）などの条件によって特徴づけられる。前記ゼラチンは、どのようなゼラチンを元にして低分子化して得てもよいが、抽出回数が少なく、低温で抽出されたものが、低粘度とゼリー強度とを前記数値範囲内に両立できる点で好ましい。前記低分子化の方法としては、酵素を用いる方法、熱を用いる方法などが挙げられ、これらの中でも酵素を用いる方法が好ましい。前記熱を用いる方法の場合、粘度を好ましい値に下げたときに前記ゼリー強度が低くなってしまうことがある。なお、前記酵素としては、例えば、パパインが好適に挙げられる。

【0085】前記ゼラチンにおける、前記PAGI法の粘度は10～30mPであり、前記PAGI法のゼリー強度は15～70gであるが、前記PAGI法の粘度が10mP未満であると、塗液の粘度低下が大きくなり、塗液中の顔料（雲母）の分散状態が悪くなることがあり、30mPを超えると、塗工液の粘度が上昇し、塗布故障が生じ易くなることがある。また、前記PAGI法のゼリー強度が15g未満であると、塗膜強度が低下し、前記支持体との接着強度が低下することがあり、前記PAGI法のゼリー強度が70gよりも大きいと、塗膜のカールが環境変化により大きくなることがある。

【0086】前記ゼラチンは、必要に応じて硬膜剤を用いて架橋してもよく、その場合、該硬膜剤としては、ゼラチンの硬膜剤として用いられている公知のものが挙げられ、例えば、ビニルスルホン化合物、活性ハロゲン化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、などが挙げられる。これらの中でも、エポキシ化合物が特に好ましく、該エポキシ化合物としては、例えば、以下に示す化合物が好適に挙げられる。

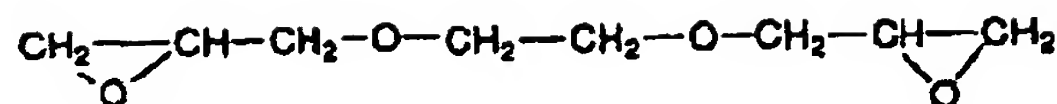
【0087】

【化8】

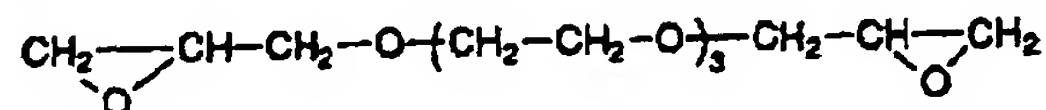
23

24

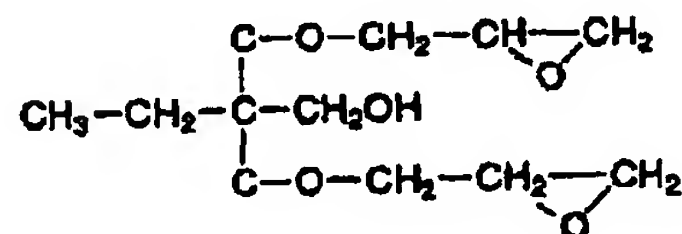
E-1



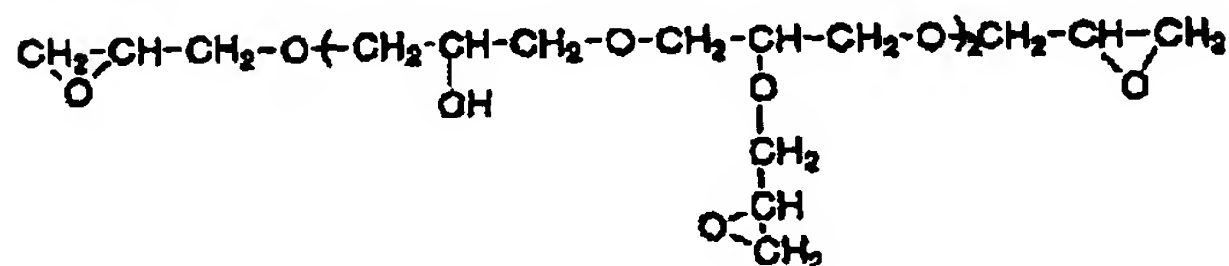
E-2



E-3



E-4



【0088】前記ゼラチンの前記下塗り層における塗布量としては、プリスター（印画記録時のプリンターサーマルヘッドの熱による細かな膨れ現象）を抑える観点からは、 0.5 g/m^2 以上が好ましい。

【0089】前記層状の無機化合物としては、膨潤性無機層状化合物が好適に挙げられる。前記膨潤性無機層状化合物の具体例としては、ベントナイト、ヘクトライト、サポナイト、ビーデライト、ノントロナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリナイト等の膨潤性

【0090】これらの膨潤性無機層状化合物は、厚みが10～15オングストローム程度の単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物よりも著しく大きい。その結果、格子層は、正荷電不足を生じ、それを補償するために層間に Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは、「交換性陽イオン」と呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが Li^+ 、 Na^+ 等の場合、イオン半径が小さいため、層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。前記膨潤性無機層状化合物の具体例の中でも、ベントナイト、膨潤性合成雲母は、その傾向が強い点で好ましく、膨潤性合成雲母が特に好ましい。

【0091】前記膨潤性合成雲母としては、例えば、以下の化合物が好適に挙げられる。 Na テトラシクマイ

カ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li テニオライト $(\text{NaLi})\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、 Na 又は Li ヘクトライト $(\text{NaLi})_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 、などが挙げられる。

【0092】前記膨潤性合成雲母のサイズとしては、厚みが1～50nmであり、平面サイズが1～20 μm である。前記厚みは、拡散制御の点では、薄ければ薄いほど好ましく、前記平面サイズは、塗布面の平滑性及び透明性を悪化しない範囲で大きいほど好ましい。前記膨潤性合成雲母のアスペクト比としては、通常100以上であり、200以上が好ましく、500以上がより好ましい。

【0093】前記通常のゼラチンを使用した場合、雲母の比率（対ゼラチン1.5～10以上）が増えると、一定固形分濃度（例えば、5～10%）で増粘、ゲル化が進むため、粘度を下げる必要がある。該粘度を下げるには、濃度を下げる方法があるが、濃度を下げることは塗膜の乾燥負荷を増大させ、厚塗りによる塗布面状が悪化してしまう。また、塗布液に尿素、塩等を添加する方法もあるが、十分に粘度低下が得られず、塗布後の面状も悪い。これに対し、前記ゼラチンは、このような弊害を生じることなく、増粘、ゲル化を著しく低減でき、雲母と混合して使用しても増粘、ゲル化を著しく低減することができる点で、有利である。

【0094】前記水膨潤性合成雲母の前記下塗り層における含有量としては、雲母／ゼラチンの質量比率で1/20～1/2が好ましい。前記水膨潤性合成雲母の含有量が、1/20未満であると、下塗り層が酸素遮断層とし

て十分に機能しなくなることがあり、1/2を超える
と、塗布性等の製造適性が悪化することがある。

【0095】また、前記下塗層における雲母の塗布量と
しては、通常0.01g/m²以上であり、0.02g
/m²以上が好ましい。前記雲母の塗布量が、0.01
g/m²未満であると、下塗り層における酸素遮断能が
低下し、地肌部の着色等を防止するという特性を発揮す
ることができないことがある。

【0096】（中間層）本発明においては、前記感熱記
録層を色相の異なる感熱発色層による積層構造とする場
合には、各感熱記録層の間に混色等を防止するための中
間層を設けるのが好ましい。前記中間層としては、特に
制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる
が、水溶性高分子化合物などを用いて形成することがで
きる。

【0097】前記水溶性高分子化合物としては、例え
ば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコー
ル、メチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸ナトリ
ウム、スチレン-マレイン酸共重合体、ゼラチン及び／
又はゼチラン誘導体、ポリエチレングリコール及び／又
はポリエチレングリコール誘導体からなるものが好適に
挙げられる。

【0098】また、前記中間層には、前記無機の層状化
合物を好適に添加することができる。前記中間層が、前
記無機の層状化合物を含有すると、層間の物質移動を抑
制・防止することにより混色を防止でき、かつ、酸素の
供給を抑制することにより生保存性及び色像保存性を向

上させることができる。

【0099】（光透過率調整層）本発明においては、光
透過率調整層を好適に設けることができる。前記光透過
率調整層は、前記感熱記録材料中に少なくとも1層設け
ることのが好ましく、前記感熱記録層と前記保護層との
間に形成するのがより好ましい。なお、前記光透過率調
整層を前記保護層と兼用するように設計してもよい。前
記光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能
する成分を含有し、定着に必要な領域の波長の光照射前
は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高
く、前記感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の
波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高
く、前記感熱記録層の定着に支障は生じない。

【0100】前記紫外線吸収剤の前駆体として機能する
成分は、前記感熱記録層の光照射による定着に必要な領
域の波長の光照射が終了した後、光又は熱などで反応す
ることにより紫外線吸収剤として機能するようになり、
紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は、紫外線吸
収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、
感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効
果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。
い。

【0101】前記紫外線吸収剤の前駆体として機能する
成分の例としては、下記一般式（1）～（4）のいずれ
かで表される化合物が好適に挙げられる。

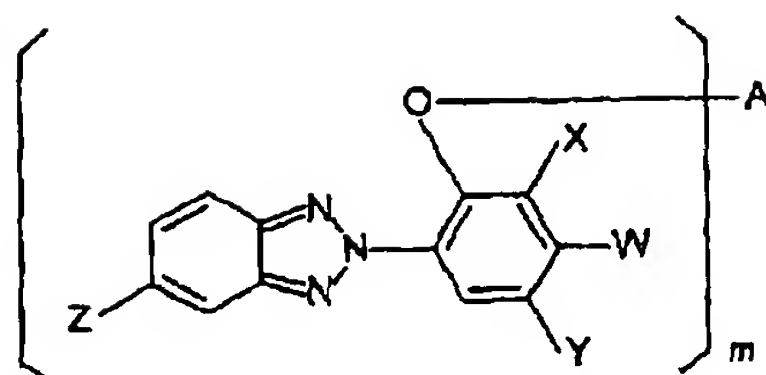
【0102】

【化9】

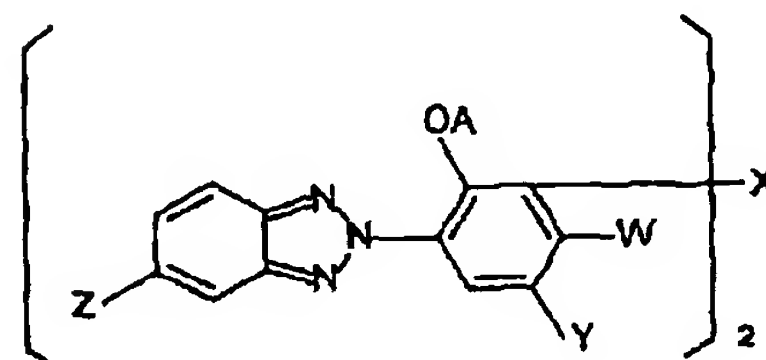
27

28

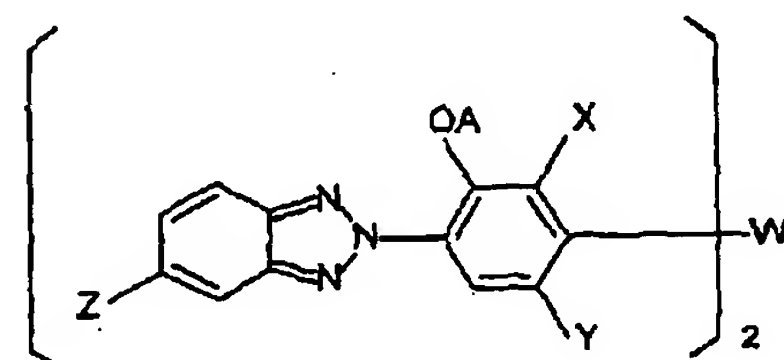
一般式(1)



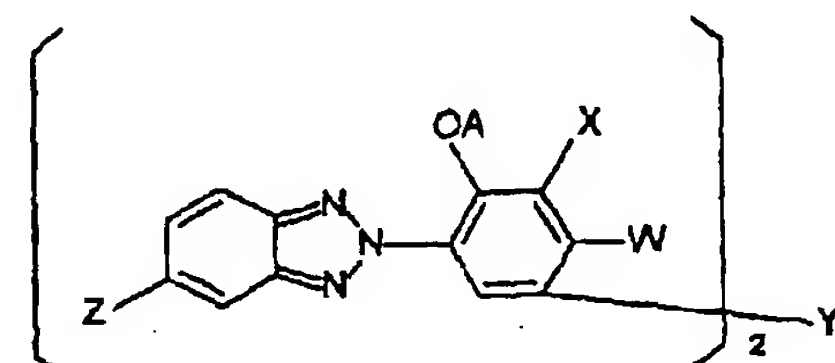
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



30

【0103】一般式(1)～(4)において、 m は、1又は2を表す。 A は、 $m=1$ のときの一般式(1)、及び一般式(2)～(4)において、 $-\text{SO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{CO}-\text{R}$ 、 $-\text{CO}_2-\text{R}$ 、 $-\text{CONH}-\text{R}$ 、 $-\text{POR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CH}_2\text{R}^3$ 又は $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ を表す。また、 A は、 $m=2$ のときの一般式(1)において、 $-\text{SO}_2\text{R}^7\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{COR}^7\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{SO}-$ を表す。

【0104】 X は、一般式(1)、(3)及び(4)において、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を表す。また、 X は、一般式(2)において、アルキレン基、 $-\text{OR}^7\text{O}-$ 又は $-\text{OCOR}^7\text{CO}_2-$ を表す。 W は、一般式(1)、(2)及び(4)において、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を表す。また、 W は、一般式(3)において、 $-\text{OR}^7\text{O}-$ 又は $-\text{OCOR}^7\text{CO}_2-$ を表す。

【0105】 Y は、一般式(1)、(2)、(3)において、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子を表す。また、 Y は、一般式(4)

において、 $-\text{OR}^7\text{O}-$ 、 $-\text{OCOR}^7\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^7\text{OCOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOR}^7\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{R}^8)\text{R}^7\text{N}(\text{R}^8)\text{COCH}_2\text{CH}_2-$ を表す。

【0106】 Z は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。ここで、 R は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^1 及び R^2 は、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基又はアリール基を表す。 R^3 は、ニトロ基又はメトキシ基で少なくとも1つ置換したフェニル基を表す。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^7 は、アルキレン基又はアリーレン基を表す。 R^8 は、水素原子又はアルキル基を表す。

【0107】前記アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、また、不飽和結合を有していてもよく、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、ヒドロキシ基などで置換されていてもよい。また前記アリール基は、さらにアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

50

【0108】前記アルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよく、不飽和結合、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。また、前記アルキレン基は、さらにアルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、又はアリール基で置換されていてもよい。

【0109】前記アリーレン基は、さらにアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

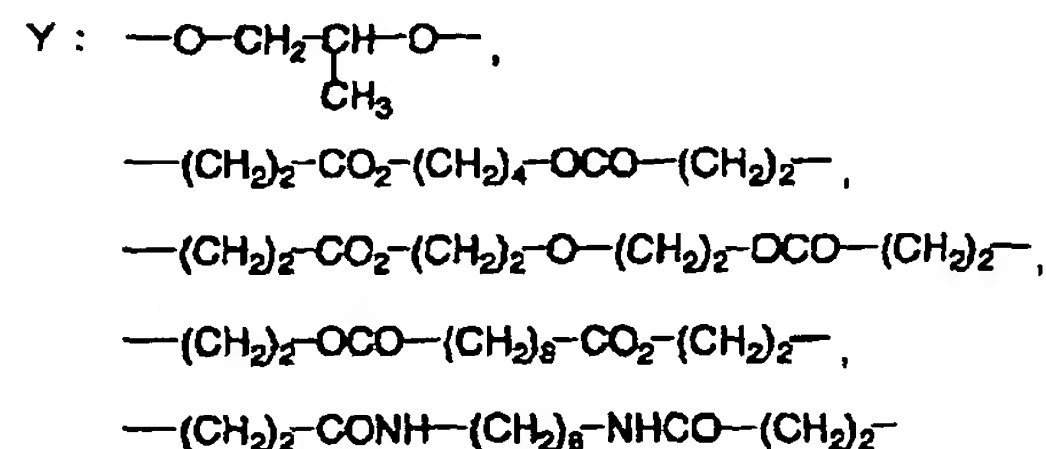
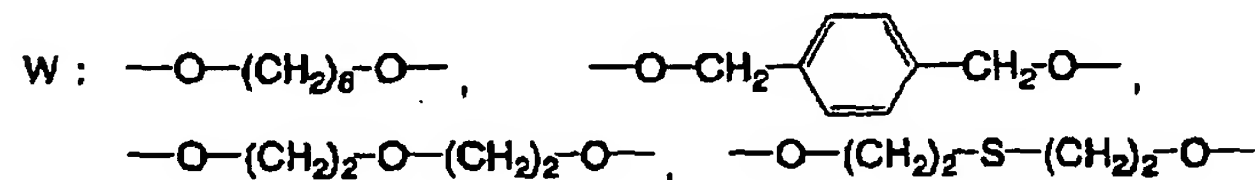
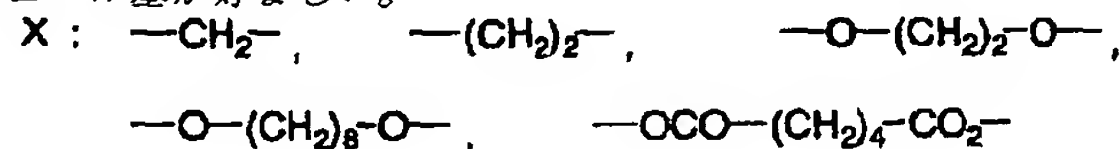
【0110】X、Y、及びWで表される置換基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数6～18のアリール基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は水素原子が好ましく、これらの中でも、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、フェニル基、又は水素原子、塩素原子が特に好ましい。

【0111】Zで表される置換基としては、水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基が好ましく、これらの中でも、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は水素原子、塩素原子が特に好ましい。

【0112】Rで表される置換基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基が好ましく、これらの中でも、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基が特に好ましい。

【0113】R¹及びR²で表される置換基としては、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基が好ましい。

【0114】R³で表される置換基としては、2-ニトロフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、3, 4, 5-トリメトキシフェニル基が好ましい。



【0115】R⁴、R⁵及びR⁶で表される置換基としては、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基が特に好ましい。

【0116】1分子内にベンゾトリアゾール環を2個有するいわゆるビス体において、R⁷で表される置換基としては、炭素数1～12のアルキレン基又は炭素数6～12のアリーレン基が好ましく、R⁸で表される置換基としては、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

【0117】Aで表される置換基としては、-SO₂Rが特に好ましい。

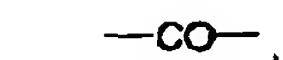
【0118】以下、前記置換基の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。X、Y、及びWで表される置換基のうち1個のものとしては、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、アリル基、2-ブテニル基、ベンジル基、α-ジメチルベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、プロピルオキシカルボニルエチル基、ブチルオキシカルボニルエチル基、オクチルオキシカルボニルエチル基、フェノキシカルボニルエチル基、フェニル基、トリル基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子などが挙げられ、2個のものとしては、下記のものが挙げられる。

【0119】
【化10】

【0120】Zで表される置換基としては、水素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル

基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、オクチルオキシ基などが挙げられる。

【0121】Aで表される置換基として1価のものとしては、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、4-メチルベンゼンスルホニル基、2-メシチレンスルホニル基、4-メトキシベンゼンスルホニル基、4-オクチルオキシベンゼンスルホニル基、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホニル基、 β -スチレンスルホニル基、ビニルベンゼンスルホニル基、4-クロロベンゼンスルホニル基、2, 5-ジクロロベンゼンスルホニル基、2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基、2-ナフタレンスルホニル基、キノリンスルホニル基、チオフェンスルホニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ピバロイル基、ラウ



【0123】Aが $\text{—SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ の場合は、光反応性の向上を目的として、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オニウム塩などの光酸発生剤を併用してもよい。これら光酸発生剤の具体例としては、「イメージング用有機材料」（有機エレクトロニクス材料研究会編、1993年）に記載のものが挙げられる。

【0124】前記一般式(1)～(4)で表される化合物は、従来公知の方法で簡易に合成することができ、これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0125】前記光透過率調整層における前記一般式(1)～(4)で表される化合物の含有の態様については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、これらを、(1)固体分散による含有させる方法、(2)乳化分散により含有させる方法、

(3)ポリマー分散により含有させる方法、(4)ラテックス分散により含有させる方法、(5)マイクロカプセル化して含有させる方法、などが挙げられる。これらの中でも、乳化分散により含有させる方法、マイクロカプセル化して含有させる方法が好ましい。

【0126】前記乳化分散の方法としては、まず前記一般式(1)～(4)で表される化合物をオイルに溶解する。このオイルは、常温で固体であってもよいし、液体であってもよく、ポリマーであってもよく、酢酸エステル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤及び／又はりん酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタ

ロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、フロイル基、ニコチノイル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ジフェニルホスホリル基、ジエチルホスホリル基、2-ニトロベンジル基、3, 5-ジメトキシベンジル基、3, 4, 5-トリメトキシベンジル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられ、2価のものとしては下記のものが挙げられる。

【0122】

【化11】

レン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系、フェノール系、エーテル系、モノオレフィン系、エポキシ系、などが挙げられる。

【0127】具体例としては、りん酸トリクレジル、りん酸トリオクチル、りん酸オクチルジフェニル、りん酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミルフェノール、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコール等の高沸点オイル、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、アルコール系、りん酸エステル系、カルボン酸系エステル系、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが好ましい。

【0128】本発明においては、前記オイルに、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の炭化防止剤を添加してもよい。前記一般式(1)～(4)で表される化合物を含む前記オイルを、水溶性高分子の水溶液中に添加し、コロイドミル、ホモジナイザー又は超音波により乳化分散させる。

【0129】前記水溶性高分子としては、ポリビニルア

ルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン無水マレイン酸共重合体、エチレン無水マレイン酸共重合体、イソブチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチンなどが挙げられる。本発明においては、前記水溶性高分子に、必要に応じて界面活性剤等を添加してもよいし、また、疎水性高分子のエマルジョン又はラテックスなどを併用してもよい。

【0130】前記ジアゾニウム塩化合物、あるいは前記一般式(1)～(4)で表される化合物をマイクロカプセル化する場合、そのマイクロカプセル化の方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、前記ジアゾニウム塩化合物、又は前記一般式(1)～

(4)で表される化合物と、マイクロカプセル壁前駆体とを水に難溶又は不溶の有機溶剤に溶解し、水溶性高分子の水溶液中に添加しホモジナイザーなどを用いて乳化分散し、昇温してマイクロカプセル壁となる高分子物質を油/水界面に壁膜を形成することにより、該ジアゾニウム塩化合物、又は該一般式(1)～(4)で表される化合物のマイクロカプセルを調製することができる。

【0131】前記マイクロカプセル壁膜の具体例としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール、などからなる壁膜が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜が好ましい。

【0132】該ポリウレタン・ポリウレア樹脂からなる壁膜を有するマイクロカプセルは、例えば、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体を、マイクロカプセル化すべき芯物質中に混合し、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子の水溶液に乳化分散し、液温を上昇させて油滴界面で高分子形成反応を起こすことによって製造される。

【0133】前記多価イソシアネート化合物の具体例としては、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソ

シアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2,4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、分子内にイソシアネート基を三個以上有するものが特に好ましい。

【0134】前記マイクロカプセル化の方法において、前記ジアゾニウム塩化合物、又は前記一般式(1)～(4)で表される化合物を溶解させる有機溶剤としては、前記乳化分散の方法において示したオイルを用いることができる。また、水溶性高分子についても同様である。

【0135】前記マイクロカプセルの平均粒径としては、0.1～1.0 μ mが好ましく、0.2～0.7 μ mがより好ましい。

【0136】本発明においては、耐光性を更に向上させるため、以下に示す公知の酸化防止剤を前記感熱記録材料中に添加することができる。このような酸化防止剤としては、例えば、ヨーロッパ公開特許第310551号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、ヨーロッパ公開特許第310552号公報、特開平3-121449号公報、ヨーロッパ公開特許第459416号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開昭63-163351号公報、アメリカ特許第4814262号、特開昭54-48535号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4980275号、特開昭63-113536号公報、特開昭62-262047号公報、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、ヨーロッパ公開特許第309402号公報、ヨーロッパ公開特許第309401号公報等に記載の酸化防止剤などが挙げられ、具体的には、以下のものが挙げられる。

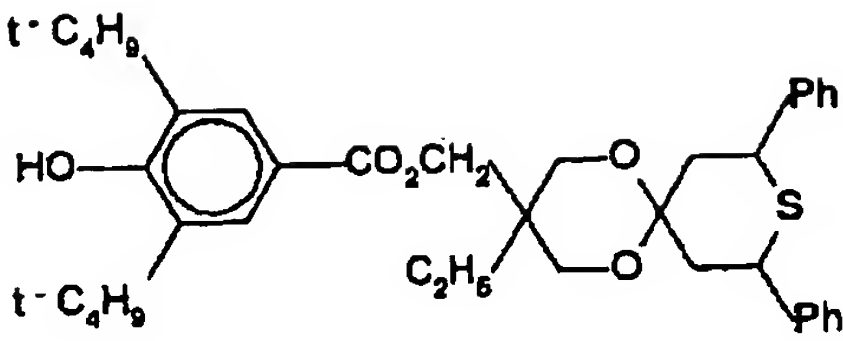
【0137】

【化12】

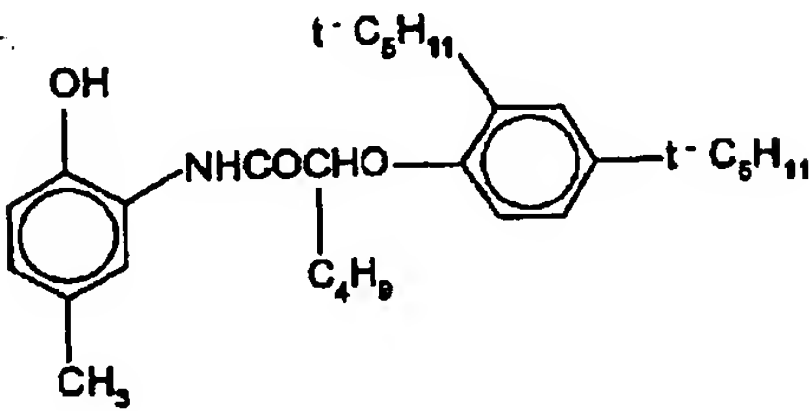
35

36

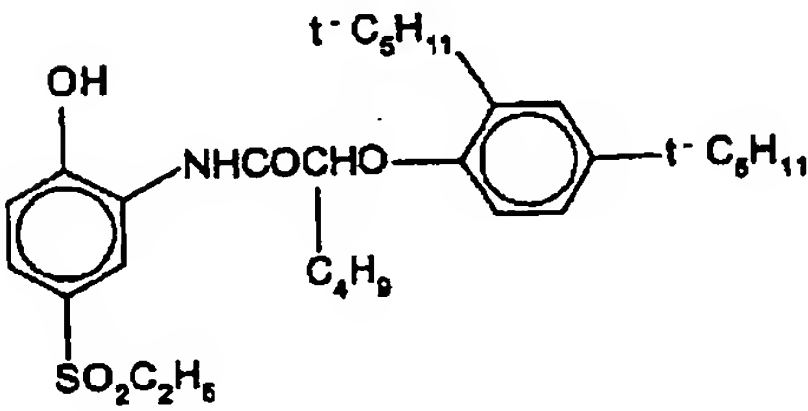
Q-1



Q-2



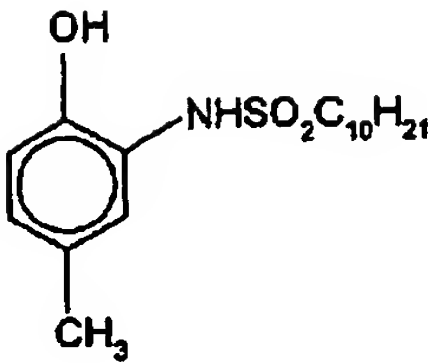
Q-3



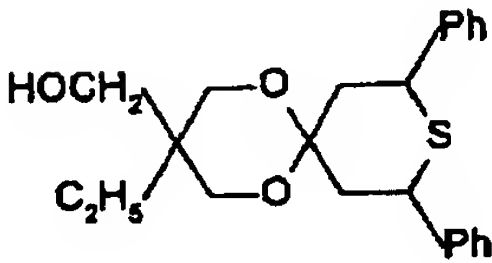
[0 1 3 8]

[化 1 3]

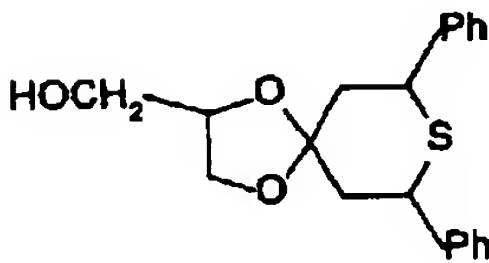
Q-4



Q-5



Q-6



[0 1 3 9]

[化 1 4]

30

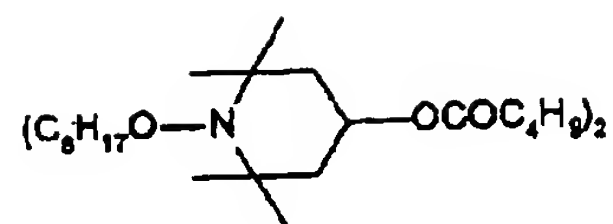
40

50

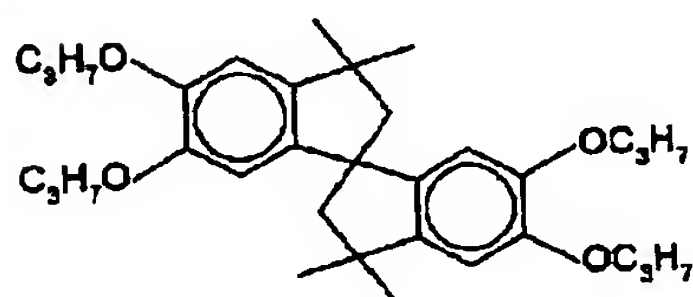
37

38

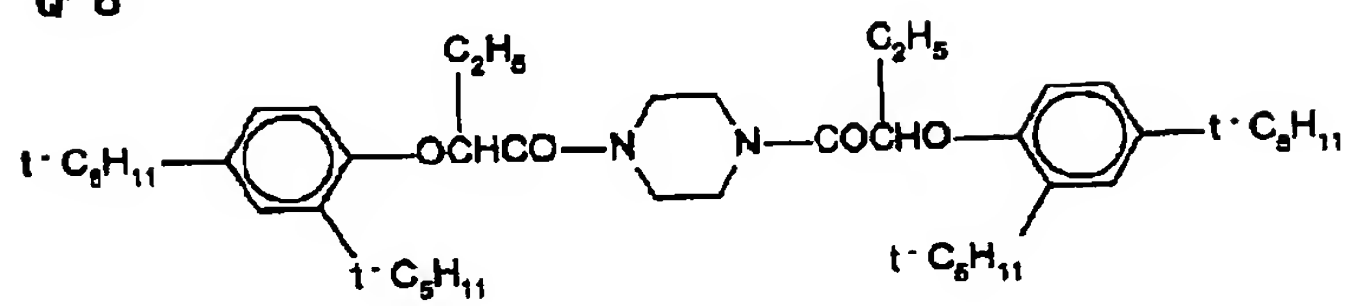
Q-7



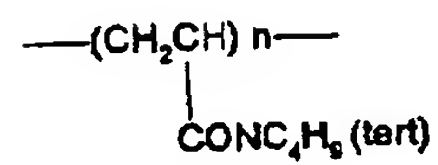
と



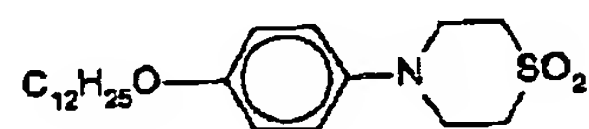
Q-8



Q-9



Q-10



【 0 1 4 0 】

【 化 1 5 】

30

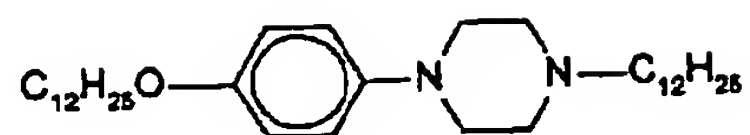
40

50

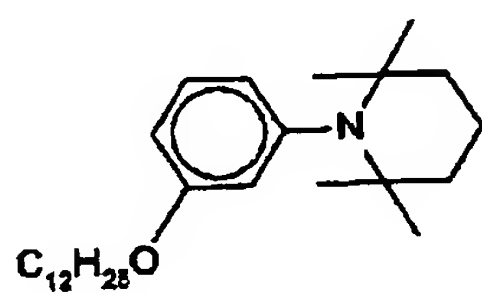
39

40

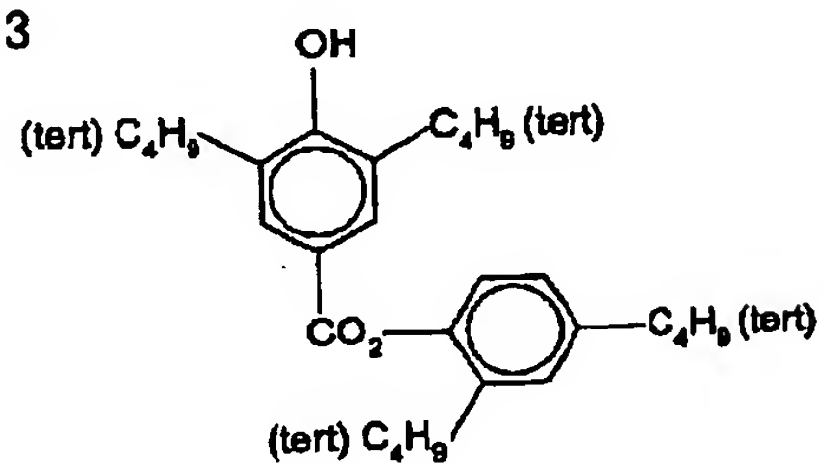
Q-11



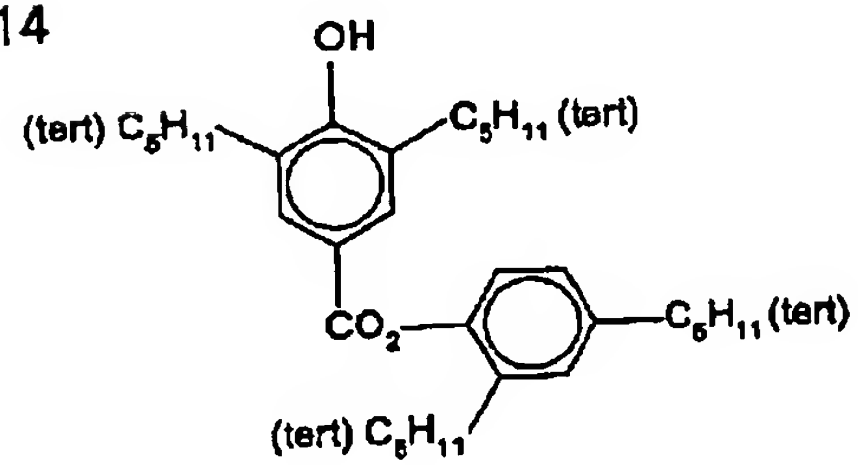
Q-12



Q-13



Q-14

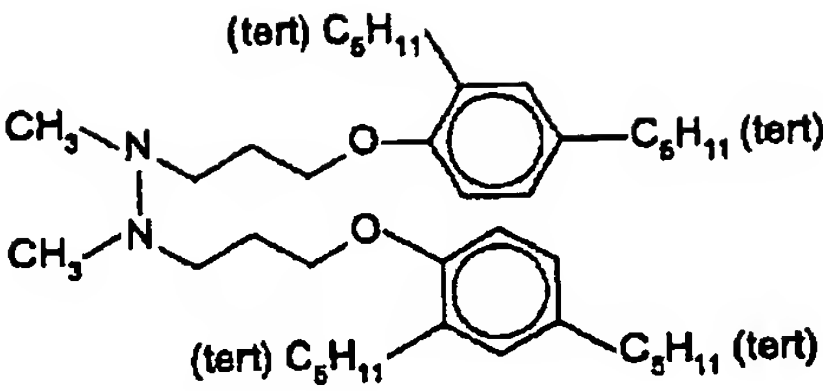


【 0 1 4 1 】

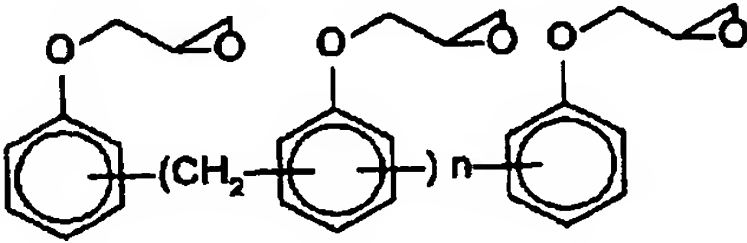
【 化 1 6 】

41

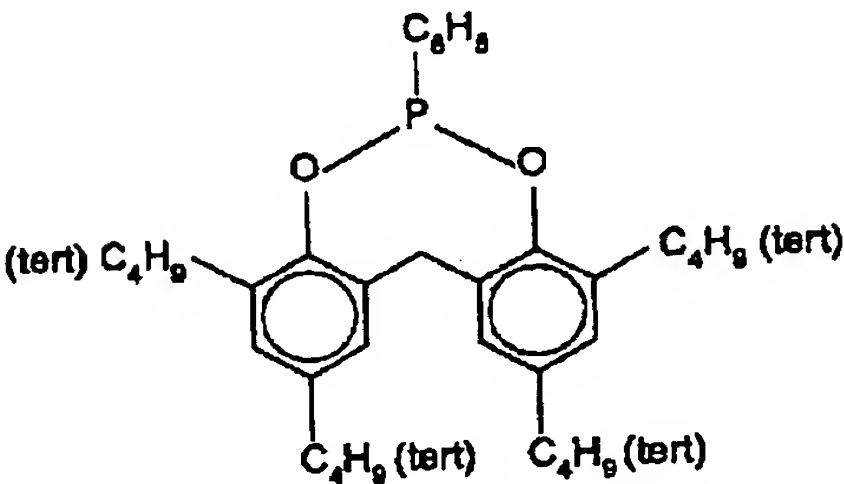
Q-15



Q-16



Q-17

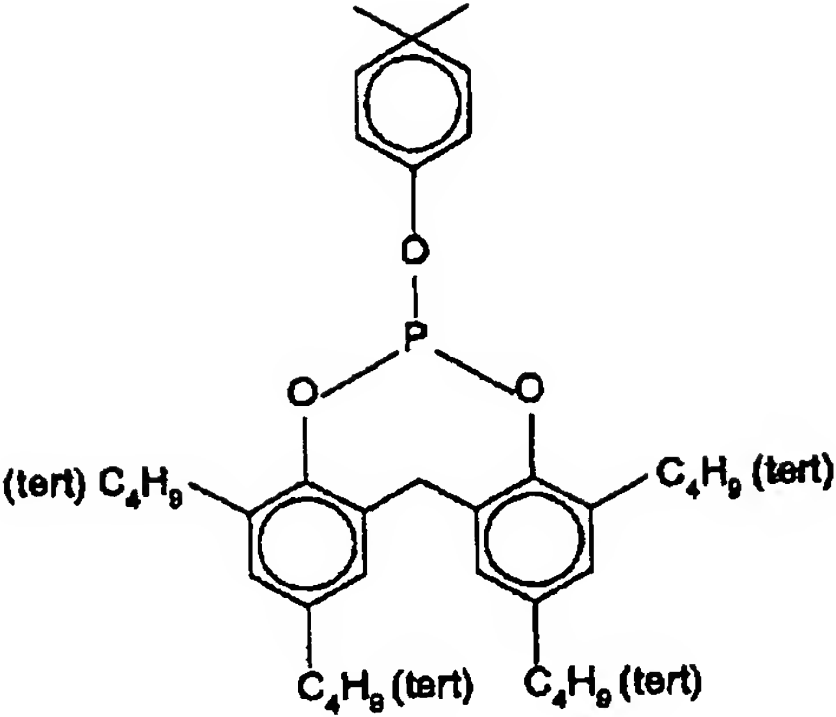


42

【 0 1 4 2 】

【 化 1 7 】

Q-18



【 0 1 4 3 】

【 化 1 8 】

10

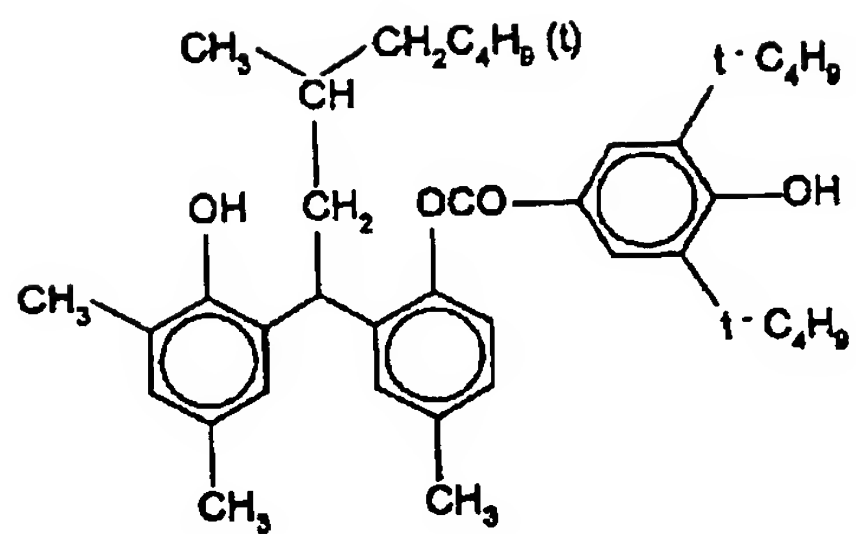
20

30

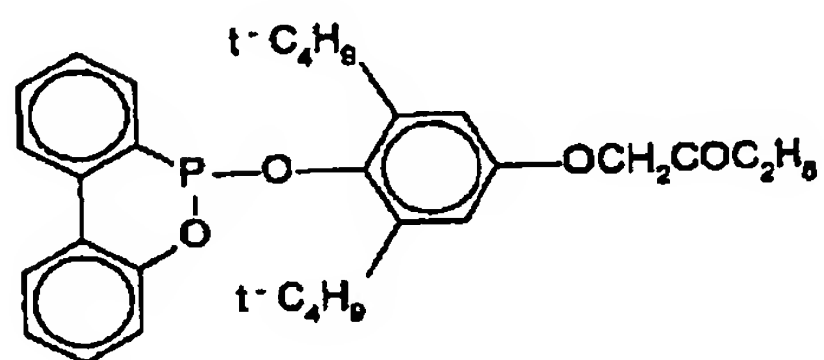
40

50

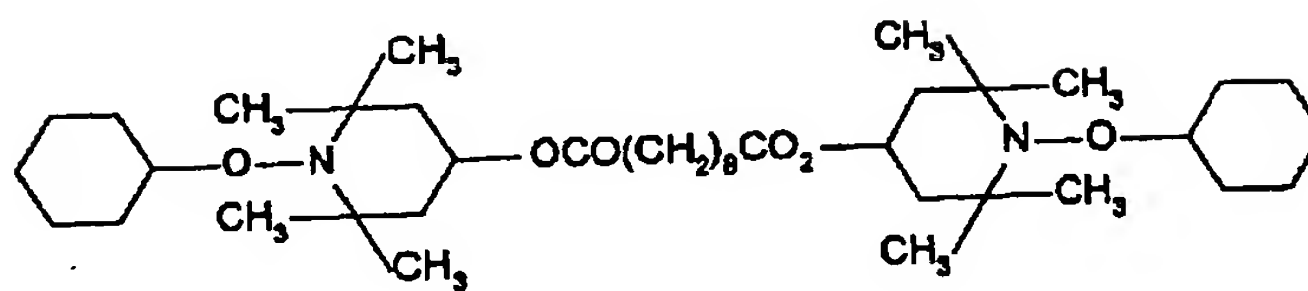
Q-19



Q-20



Q-21



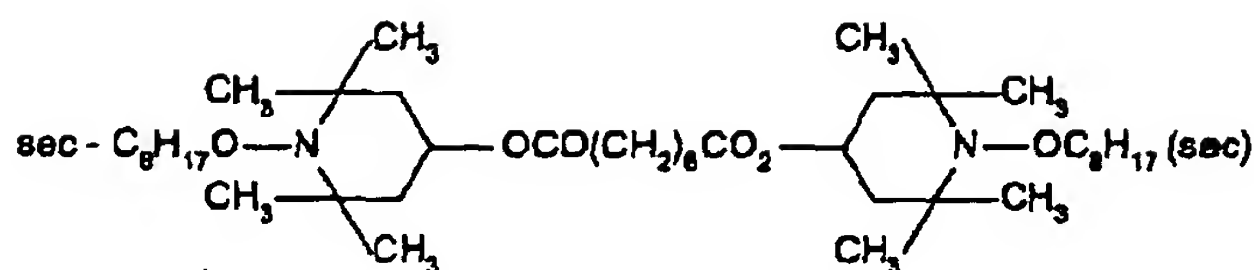
【 0 1 4 4 】

【 化 1 9 】

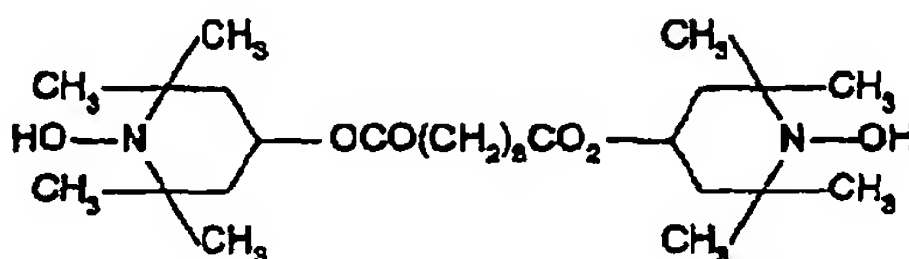
45

46

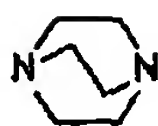
Q-22



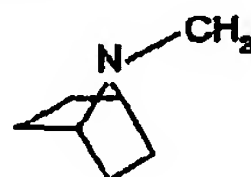
Q-23



Q-24



Q-25



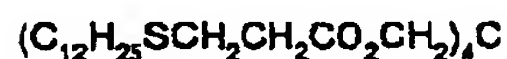
Q-26



Q-27



Q-28



30

【0145】また、特開昭60-125470号公報、特開昭60-125471号公報、特開昭60-125472号公報、特開昭60-287485号公報、特開昭60-287486号公報、特開昭60-287487号公報、特開昭62-146680号公報、特開昭60-287488号公報、特開昭62-282885号公報、特開昭63-89877号公報、特開昭63-88380号公報、特開昭63-088381号公報、特開平01-239282号公報、特開平04-291685号公報、特開平04-291684号公報、特開平05-188687号公報、特開平05-188686号公報、特開平05-110490号公報、特開平05-1108437号公報、特開平05-170361号公報、特開昭63-203372号公報、特開昭63-224989号公報、特開昭63-267594号公報、特開昭63-182484号公報、特開昭60-107384号公報、特開昭60-107383号公報、特開昭61-160287号公報、特開昭61-185483号公報、特開昭61-211079号公報、特開昭63-251282号公報、特開昭63-05117

40

4号公報、特公昭48-043294号公報、特公昭48-033212号公報、などに記載の酸化防止剤が挙げられる。

【0146】具体例には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、1, 1-ビス-4-ヒドロキシフェニル-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドールなどが挙げられる。これらの酸化防止剤は、前記感熱記録層、前記中間層、前記光透過率調整層、前記保護層に添加することができる。

【0147】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。な

50

お、以下において「部」は、特に断りのない限り総て「質量部」を意味する。

【0148】（実施例1）

＜下塗り層＞

—ゼラチン溶液の調製—

酵素分解ゼラチン（平均分子量：10000、PAGI法粘度：15mP、PAGI法ゼリー強度：20g）40部を水60部に加えて40℃で攪拌溶解してゼラチン溶液を調製した。

—雲母分散液の調製—

水膨潤性の合成雲母（アスペクト比：1000、商品名ソマシフME100、コープケミカル社製）8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が2.0 μ mの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5質量%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

【0149】—下塗り層の形成—

40℃の40質量%前記ゼラチン溶液100部に、水120部及びメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、5質量%前記雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66質量%エチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして、液温を35℃から40℃に保ち、前記E-1で表されるゼラチン硬膜剤7.3部を加えて、下塗り層用塗布液（5.7質量%）を調製した。

【0150】この下塗り層用塗布液を、雲母の塗布量が0.2g/m²となるように、上質紙の両面にポリエステルフィルムをラミネートしてなる支持体上に塗布し、下塗り層を形成した。

【0151】＜感熱記録層A用塗布液の調製＞

—電子供与性無色染料前駆体マイクロカプセル液の調製—

電子供与性無色染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトン3.0部を、酢酸エチル20部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを20部添加し、加熱して均一に混合した。マイクロカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物20部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌し、これを電子供与性無色染料前駆体溶液とした。別途、ゼラチンの6質量%水溶液54部を用意し、前記電子供与性無色染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に、水68部を加え均一化した後、攪拌しながら50℃に昇温し、3時間マイクロカプセル化反応を行わせ、電子供与性無色染料前駆体マイクロカプセル液を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は1.6 μ mであった。

【0152】—電子受容性化合物分散液の調製—

電子受容性化合物としてビスフェノールA30部をゼラチン4質量%水溶液150部中に加えてボールミルにて24時間分散して、電子受容性化合物分散液を得た。こ

の電子受容性化合物分散液中の前記電子受容性化合物の平均粒径は1.2 μ mであった。

【0153】—感熱記録層A用塗布液の調製—

次に、前記電子供与性染料前駆体マイクロカプセル液と、前記電子受容性化合物分散液とを、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の比率が1／2となるように混合し、更に、前記構造式（1）で表されるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを、該感熱記録層A用塗布液を塗布して形成した感熱記録層Aにおける塗布量が0.1g/m²となるように添加して、目的の感熱記録層A用塗布液を調製した。

【0154】＜感熱記録層B用塗布液の調製＞

—ジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液の調製—

ジアゾニウム塩化合物として4-（N-（2-（2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ）ブチル）ピペラジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート2.0部を酢酸エチル20部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを20部添加し、加熱して均一に混合した。マイクロカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物15部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌した。別途、ゼラチンの6質量%水溶液54部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水68部を加え均一化した後、攪拌しながら40℃に昇温し、3時間マイクロカプセル化反応を行わせ、目的のジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は1.1 μ mであった。

【0155】—カプラー乳化液の調製—

カプラーとして1-（2'-オクチルフェニル）-3-メチル-5-ピラズロン2部、1,2,3-トリフェニルグアニジン2部、1,1-（p-ヒドロキシフェニル）-2-エチルヘキサン2部、4,4'-（p-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール4部、2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエート4部、トリクレジルホスフェート0.3部、マレイン酸ジエチル0.1部、及び、70%ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムメタノール溶液1部を、酢酸エチル10部中に溶解し、この溶液を8%ゼラチン水溶液80部に添加し、ホモジナイザーで10分間乳化した後、酢酸エチルを除去して目的のカプラー乳化液を調製した。

【0156】—感熱記録層B用塗布液の調製—

次に、前記ジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液と、前記カプラー分散液とを、ジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が2／3となるように混合し、目的の感熱記録層B用塗布液を調製した。

【0157】＜感熱記録層C用塗布液＞

—ジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液の調製—

ジアゾニウム塩化合物として2,5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォス

フェート 3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 20 部添加し、加熱して均一に混合した。マイクロカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 15 部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌した。別途、ゼラチンの 6 質量%水溶液 54 部を用意し、先のジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 68 部を加え均一化した後、攪拌しながら 40℃に昇温し、3 時間マイクロカプセル化反応を行わせ目的のジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液を得た。マイクロカプセルの平均粒径は 1.0 μm であった。

【0158】—カプラー分散液の調製—

カプラーとして 2-クロロ-5-(3-(2,4-ジ-tert-ペンチル)フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド 2 部、1,2,3-トリフェニルグアニジン 2 部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン 2 部、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール 4 部、2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエート 4 部、トリクレジルホスフェート 0.3 部、マレイン酸ジエチル 0.1 部、及び、70%ドテシルベンゼンスルホン酸カルシウムメタノール溶液 1 部を、酢酸エチル 10 部中に溶解し、この溶液を 8%ゼラチン水溶液 80 部に添加し、ホモジナイザーで 10 分間乳化した後、酢酸エチルを除去して目的のカプラー分散液を調製した。

【0159】—感熱記録層 C 用塗布液の調製—

次に、前記ジアゾニウム塩化合物マイクロカプセル液と、前記カプラー分散液とを、ジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が 4/5 となるように混合し、目的の感熱記録層 C 用塗布液を調製した。

【0160】<光透過率調整層>

—紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製—

酢酸エチル 30 部に、紫外線吸収剤前駆体として〔2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェニル〕ベンゼンスルホナート 10 部、2,5-ジ-tert-オクチル-ハイドロキノン 3 部、トリクレジルフオスフェート 2 部、及び α -メチルスチレンダイマー 4 部を溶解した。マイクロカプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 20 部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌した。別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール 8%水溶液 200 部を用意し、先の紫外線吸収剤前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 120 部を加え均一化した後、攪拌しながら、40℃に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせ目的の紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を調製した。マイクロカプセルの平均粒径は 0.3 μm であった。

【0161】—光透過率調整層用塗布液の調製—

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液 100 部に、2%〔4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン〕ブチルスルホン酸ナトリウム水溶液 10 部を添加し光透過率調整層用塗布液を調製した。

【0162】<中間層用塗布液の調製> 10%ゼラチン水溶液 100 部に、2%〔4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン〕ブチルスルホン酸ナトリウム 2 部を添加し中間層用塗布液を調製した。

【0163】<保護層用塗布液の調製>

—保護層用顔料分散物の作製—

硫酸バリウム（商品名：BF-21F、堺化学工業（株）製）4 部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤（商品名：ボイズ 532A（40 質量%水溶液）、花王（株）製）0.1 部、イオン交換水 15.9 部を混合し、ダイノミルにて分散して硫酸バリウム分散液を作製した。この分散液は、粒径測定（LA-910、堀場製作所（株）製で実施）の結果、メジアン径で 0.15 μm 以下であった。上記硫酸バリウム分散液 46 部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックス O（20 質量%水分散液）、日産化学（株）製）4 部を添加して目的の保護層用顔料分散物を得た。

【0164】—保護層マット剤分散液の調製—

小麦澱粉（商品名：小麦澱粉 S、新進食料工業（株）製）220 部に 1-2 ベンズイソチアゾリン 3 オンの水分散物（商品名：PROXEL B, D, I, C, I（株）製）3.5 部、イオン交換水 1950 部を混合し、均一に分散して保護層用マット剤分散液を得た。

【0165】—保護層用塗布ブレンド液の調製—

4 質量%のビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合物（商品名：EP-130、電気化学工業（株）製）水溶液 1000 部に〔4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン〕ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製（2.0 質量%水溶液））30 部、N-(パーフルオロ-1-オクタンシルホニル)-N-プロピルアミノ酢酸カリウム塩（商品名：メガファック F-120（2 質量%水溶液）大日本インキ化学工業（株））30 部、前記保護層用顔料分散液 90 部、前記保護層用マット剤分散液 16 部、ステアリン酸亜鉛分散液（商品名：L111（21 質量%水溶液）中京油脂（株）製）45 部を均一に混合して保護層用塗布ブレンド液を得た。

【0166】<各感熱記録層用塗布液の塗布> 前記下塗り層上に、前記感熱記録層 A 用塗布液、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層 B 用塗布液、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層 C 用塗布液、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層用塗布液の順に、60 m/min の塗布速度で、7 層連続で塗布し、30℃、湿度 30%、及び 40℃、湿度 30% の条件で、それぞれ乾燥して、多色の感熱記録材料を得た。

【0167】固形分塗布量は、感熱記録層 A が 6.0 g/m²、中間層が 3.0 g/m²、感熱記録層 B が 6.0

g/m²、中間層が3.0 g/m²、感熱記録層Cが5.0 g/m²、光透過率調整層が3.0 g/m²、保護層が1.5 g/m²、となるように調整して塗布した。

【0168】（実施例2）硫酸バリウム分散液46部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO

（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）4部を添加して保護層用顔料分散液を作製したのに代えて、硫酸バリウム分散液42部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）8部を添加して保護層用顔料分散液を作製した以外は、実施例1と同様にした。

【0169】（比較例1）コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）を添加せずに保護層用顔料分散液を作製した以外は実施例1と同様にした。

（比較例2）硫酸バリウム分散液46部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）4部を添加して保護層用顔料分散液を作製したのに代えて、硫酸バリウム分散液48部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）2部を添加して保護層用顔料分散液を作製したこと以外は、実施例1と同様にした。

【0170】（比較例3）硫酸バリウム分散液46部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）4部を添加して保護層用顔料分散液を作製したのに代えて、硫酸バリウム分散液30部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）20部を添加して保護層用顔料分散液を作製したこと以外は、実施例1と同様にした。（比較例4）上記硫酸バリウム分散液を添加せずにコロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）を保護層用顔料分散液とした以外は実施例1と同様にした。

【0171】（比較例5）4質量%のビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合体（商品名：EP-130、電気化学工業（株）製）水溶液を4質量%のポリビニルアルコール（商品名：PVA217C、クラレ（株）製）水溶液に変更する以外は実施例1と同様にした。

（比較例6）硫酸バリウム分散液46部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスO（20質量%水分散液）、日産化学（株）製）4部を添加して保護層用顔料分散液を作製したのに代えて、硫酸バリウム分散液46部に対し、コロイダルシリカ（商品名：スノーテックスYL（40質量%水分散液）、日産化学（株）製）2部とイオン交換水2部を添加して保護層用顔料分散液を作製したこと以外は、実施例1と同様にした。

（比較例7）ステアリン酸亜鉛分散液（商品名：L11

1（21質量%水溶液）中京油脂（株）製）45部をステアリン酸亜鉛分散液（商品名：L111（21質量%水溶液）中京油脂（株）製）90部に変更して保護層用塗布ブレンド液を作製する以外は実施例1と同様にした。

【0172】以下に示す測定を行った。

（光沢性）富士写真フイルム（株）製デジタルプリンター「NC-300」にて印字し、その印画した黒ベタ部の鏡面光沢度をスガ試験機（株）製デジタル変角光沢度計「UGV-5D」にて20°の入射角で測定した。数字が大きいほど光沢度が良好である。

（接触角）富士写真フイルム（株）製デジタルプリンター「NC-300」にて印字した黒ベタ部分の水の接触角を協和界面科学（株）製の接触角計（FACE 接触角計 CA-D型）により測定した。

【0173】（ヘッド汚れ）富士写真フイルム（株）製デジタルプリンター「NC-300」にて、印画エネルギー（9～105 mJ/mm²）をランダムにかけA5サイズの黒ベタ画像を連続10000枚印画し、印画後のサーマルヘッドの汚れ具合を触針式表面形状測定機（KALテンコール（株）製、P-11）で印画前後でのサーマルヘッド抵抗体素子表面の形状変化を測定し、その差から汚れ量を算出して規格化した。値が小さい方がヘッドの汚れも少ない。以上の結果を表1に示す。

【0174】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
保護層バインダー	EP130	EP130	EP130	EP130	EP130	EP130	PVA217C	EP130	EP130
保護層材料	硫酸バリウム:92 粒径20nmのコロ イダルシリカ:8	硫酸バリウム:84 粒径20nmのコロ イダルシリカ:16	硫酸バリウム:100	硫酸バリウム:96 粒径20nmのコロ イダルシリカ:4	硫酸バリウム:60 粒径20nmのコロ イダルシリカ:40	粒径20nmのコロ イダルシリカ:100		硫酸バリウム:92 粒径80nmのコロ イダルシリカ:8	硫酸バリウム:100
	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x1	ステアリン酸亜鉛 x2
保護層潤滑剤									
黒ベタ印面画 光沢度(20°)	42	41	40	40	44	45	28	34	29
印面接触角	88	87	88	87	74	59	84	86	90
ヘッド汚れ (規格化汚れ量)	1.0	1.2	10.2	2.9	3.8	4.0	12.5	3.0	3.2
ヘッド耐久性	いずれも10000枚以下で画質の低下や印画障害が発生								
TAプリンターA5サ イズ10000枚印画で 画質問題なきこと	10000枚印画で画質低下なし								

【0175】表1から明らかなように、比較例1～4の感熱記録材料においては、いずれの場合もヘッド汚れが大きく、10000枚以下の印画で濃度むらによる画質の低下や印画障害が発生した。それに対し実施例1及び2の感熱記録材料においては、ヘッド汚れが少なく、10000枚印画でも画質の低下はあらわれなかった。また、実施例1及び2の感熱記録材料は、光沢性にも優れていた。

【0176】

- 10 【発明の効果】本発明の感熱記録材料によれば、高い光沢性を有する画像を形成することができると共に、ヘッド汚れを防止して高画質の画像を安定して出力することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H026 DD01 DD09 DD82 DD48 DD65
FF11